研 究 ノ ー ト

ポーラログラフによるニッケルメッキ液中 Co^{++} の定量

(Polarographic Determination of Cobalt in Nickel Plating Bath)

藤 井 剛*
Go FUJII

1. 結 言

光沢ニッケルメッキ液の光沢剤の一つとして、硫酸コバルトを使用する浴がある。(Hinrichsen Solution) この硫酸コバルトの定量には一般的な方法として、抽出比色法¹⁾があるが、この方法は比較的繁雑で、かつ精度もあまり良好でなく現場における日常分析には適さない。J.J.Lingane, H.Kerlinger²⁾らは Ni^{++} と Co^{++} の同時定量法としてビリジーン-塩化カリウムの支持電解液を用いるポーラログラフ法について実験している。この支持塩によると Ni^{++} 、 Co^{++} の半波電位差は約 0.3 V となる。このことから Co^{++} より先に電解される Ni^{++} の量を主体に、Co 中の微量 Ni の定量を試みている。著者は、この支持塩を使い、 Ni^{++} 中 Co^{++} の定量を目的とし、 Ni^{++} が多量にあるとき Co^{++} がどの程度まで定量できるかについて、矩形波および直流両ポーラログラフを用いて検討し、ニッケルメッキ液の光沢剤として含まれる Co^{++} の定量にこの方法が十分適用できることを確認した。

2. 実 験 方 法

2-1 使用機器

高感度ポーラログラフ PA 201 型 (柳本製)

2-2 試 薬

2-2-1 0.1 mg/ml $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液

特級試薬の硫酸コバルト

を 0.100 g ヒヨウ量し、蒸留水で 1000 ml とし、この一部をとって、EDTA 標準溶液を用いて標定する。

2-2-2 ニッケルメッキ液

特級試薬	硫酸ニッケル	250 g	蒸留水で 100 ml とし、この液をさらに蒸留水で 100 倍に希釈する。
特級試薬	塩化ニッケル	45 g	
特級試薬	ホウ酸	30 g	
特級試薬	ギ酸ナトリウム	20 g	

2-2-3 1N 塩化カリ溶液

2-2-4 ビリジン溶液

2-2-5 0.1% セラチン溶液

2-3 支持電解液

塩化カリウムとビリジンの混合支持電解液において、ビリジンおよび極大抑制剤として加えるセラチンの量が、 Ni^{++} と Co^{++} のポーラログラフ波形におよぼす影響について調査した。その結果、直流ポーラログラフのとき、ビリジンが 0.5 M 以上ではセラチンの量が 0.01 % 以下になると、 $\text{Co}^{++} \rightarrow \text{Co}$ 波に極大が現われるが、0.05 % では、極大波は消失する。またビリジンが 0.1 M、0.05 M になると、セラチン量は 0.01 ~ 0.05 % でも極大波は現われず、良好なる波形を示す。しかし波形はセラチンの比較的多い方がなめらかな波を示し、再現性もよいので、著者は支持電解液としてつぎの組成のものを用いた。なお高感度ポーラログラフのときも、この組成で満足の結果が得られた。試料調整は次のとおりである。

1 N 塩化カリウム溶液	25 ml	蒸留水で 50 ml とする。
ビリジン	0.4 ml	
0.1% セラチン溶液	5 ml	
試料溶液	20 ml 以下	

第 1 表 Co^{++} 濃度と波高の関係

No. 1	液 組 成		試 料 調 整	波 高 (cm)	
	ニッケルメッキ液 (ml) **	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ml) ***		直 流 ポーラロ	高 感 度 ポーラロ
1	5	0	1N・KCl 25 ml	1.50	1.09
2	"	2.5	+ ビリジン	3.47	3.58
3	"	5.0	0.4 ml + 0.1 %	5.45	5.87
4	"	7.5	セラチン 5 ml	8.03	7.90
5	"	10.0	水 で 50 ml	10.47	10.32

** メッキ液を 100 倍に希釈した溶液

*** $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 0.1 mg/ml 溶液

* 富士通信機製造株式会社研究部 (川崎市上小田中)

第2表 ニッケルメッキ液組成 (g/l)

メッキ液	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2BO_3	NaCOOH	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1	260.0	33.1	20.1	31.2	x
2	230.3	30.3	29.6	21.0	x_1
3	265.0	33.1	34.2	22.4	x_2
4	235.0	34.0	25.4	19.3	x_3
5	236.8	32.4	22.4	18.0	x_4

はメッキ液の 1 ml を 100 ml のメスフラスコにとり、水で標線まで希釈する。これよりさらに 5 ml を 50 ml メスフラスコにとり、支持電解液およびゼラチン溶液を加え、全量を水で標線まで希釈し、ポーラログラフをとる。その結果は第4表のように精度は良好である。

3. 結 論

第3表 メッキ液中他成分の $\text{Co}^{++} \rightarrow \text{Co}$ 波への影響

メッキ液	メッキ液だけの Co^{++} 波高 (cm)	メッキ液に硫酸コバルト 10 g/l を添加した時の波高 (cm)	差 (添加した硫酸コバルト 10 g/l に相当する波高 (cm))	添加した硫酸コバルト分析値 (g/l)
1	2.71	7.55	4.83	10.32
2	2.63	7.40	4.77	10.12
3	6.54	11.35	4.81	10.28
4	4.17	8.95	4.78	10.21
5	6.17	10.96	4.89	10.45

ポーラログラフを用いて、ニッケルメッキ液中の硫酸コバルトの定量を試みた。コバルト-チオシアネートをアセトンで抽出する方法に比較して再現性および精度も良好で、かつ操作も簡単であ

2-4 Co^{++} 濃度と波高の関係

2-3 の支持電解液を用いて、ニッケルメッキ液中の濃度を種々変化させ、その濃度と波形の関係を求めた結果は、第1表のとおりである。

ポーラログラフ条件

高感度ポーラログラフ

Damp 1 μF , Recorder Sense 0.100 $\mu\text{A}/\text{mm}$,

Amp Sense 1/5,

S.W. Volt 30 mV, Gate 2~7,

Time 57,

直流ポーラログラフ Damp 20 μF ,

Recorder Sense 0.004 $\mu\text{A}/\text{mm}$,

その他の条件 温度 30°C, N_2 ガス 300 ml/min で

3 min 通気, Hg 4.025s/drop

2-5 ニッケルメッキ液中の他成分の影響

ニッケルメッキ液中の硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸などの含有量の相異が Co^{++} のポーラログラフ波に影響するかどうかについて、数種のニッケルメッキ液（あらかじめその組成を分析によって求めたもので、第2表にその組成を示した。）におのおの一定量の Co^{++} を添加し（硫酸コバルトとして 10 g/l）、高感度ポーラログラフを使用して測定した結果を第3表に示す。これらの結果から、ニッケルメッキ液の許容組成範囲内では、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸などの他成分は、 $\text{Co}^{++} \rightarrow \text{Co}$ 波の波高および波形にほとんど影響をあたえず、良好な精度で定量が可能であることがわかった。

2-6 分析精度

つぎに一試料を用いてのくり返し分析の精度を直流および高感度ポーラログラフを用いて行なった。その方法

るポーラログラフ法が確かめられた。この方法は現場分析に十分適用できると考える。直流ポーラログラフを使用する場合は、硫酸ニッケルおよび塩化ニッケルの濃度があまり高くなると、コバルトの測定が不可能になる場合もあるが、これも前放電消去装置を使えば、かなり測定範囲が拡大される。高感度ポーラログラフを使用すれば、 Co^{++} が Ni^{++} の約 1/200 の濃度までならば十分測定が可能ながわかった。（1961.10.6 受理）

文 献

- (1) N. S. Bayless and R. W. Pickring, I. E. C. Anal. Ed. 18, 646 (1946)
- (2) Sandell, Colorimetric Determination of Trace Metall (1950)
- (3) James J., Lingane and Herbert Kerlinger, I. E. C. Anal. Ed., 13, 77 (1941)

第4表 クリ返しによる分析精度

くり返し数	直流ポーラログラフ法		高感度ポーラログラフ法	
	波高 (cm)	濃度 (g/l)	波高 (cm)	濃度 (g/l)
1	6.11	13.2	6.57	14.2
2	6.10	13.1	6.43	13.9
3	6.27	13.5	6.57	14.2
4	6.24	13.4	6.22	13.5
5	6.34	13.7	6.34	13.6
6	—	—	6.42	13.8
平均		13.6		13.9
σ		0.346		0.270
$\sigma \%$		2.57		1.96