研 究

ニッケルメッキ浴中のブチンジオール定量法の検討

高 松 秀 夫*

Study on Method of Determining Butyndiol in Bright Nickel Bath

Hideo TAKAMATSU*

A few methods of chemical analysis of butyn-2-diol have already been reported.

The author, however, studied the applicability of the methods to the nickel plating bath containing BID as brightner.

First, *N*/5 pyridine sulfate -di-dromide solution was prepared, and then added to the sample of the bath solution pipetted into an iodine flask, which was titrated with standard *N*/5 sodium thiosulfate solution.

Result:

1. A short time within 3 minutes and a low temperature under 5°C are preferable.
2. It is necessary to compensate the coefficient for the over value of reading which usually results in.

1. 緒 言

ブチン-2-ジオール 1, 4 (以下 BID と略記する) の分析法として、既に、臭素添加によるいくつかの方法¹⁾が知られており、これらのうち、単独の BID については Kaufmann 試薬による方法が比較的正確な分析値をあたえることが発表されている²⁾。

したがって、これらの方法が BID 単独の場合でなく、ニッケルメッキ浴中に光沢剤として存在する BID の分析に、適用可能か否かについて検討をこころみた。

2. 実験方法

2-1 検液の調製

硫酸ニッケル 280 g/l, 塩化ニッケル 45 g/l, ホウ酸 45 g/l, ナフタリン 1, 5・ジ・スルホン酸ナトリウム 15 g/l にてニッケルメッキ浴を調製、これに BID の一定量を添加したものを検液とした。

2-2 各分析方法の検討

各分析方法とも試薬が臭素化合物を主体としているた

め、添加速度が温度および時間によって影響を受けるので、恒温にてそれぞれ試薬添加を行ない、放置時間による分析値の変化を比較検討した。

2-2-1 Lucas 法³⁾

ヨウ素ビンに *N*/10 プロメートブロマイド試液 25 cc, 6*N* 硫酸 5 cc を正確に取り、数 min 後に硫酸水銀試液 20 cc と検液 5 cc とを正確に加え、密栓して振り、所要時間放冷後、2*N* 塩化ナトリウム液 15 cc, 20% ヨウ化カリウム液 15 cc を加えて 30 s ぶりませ、*N*/20 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

2-2-2 Hanus 法

ヨウ素ビンに *N*/10 臭化ヨウ素試液 25 cc, 検液 5 cc を正確に加え、所要時間放冷後、20% ヨウ化カリウム液 25 cc を加え、*N*/5 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。

2-2-3 Kaufmann 法⁴⁾

ヨウ素ビンに Kaufmann 試薬 5 cc と検液 5 cc とを正確にとり、密栓して振り、所要時間放置後、20% ヨウ化カリウム液 10 cc, 5% 塩酸 5 cc を添加、水 150 cc でうすめて *N*/5 チオ硫酸ナトリウムにて滴定した。

2-2-4 Rosenmund 法

ヨウ素ビンに *N*/5 硫酸ピリジンジブロマイド試液

* 日産自動車株式会社 (横須賀市夏島町)

Nissan Motor Co.

20 cc, 検液 5 cc を正確に加え, 密栓してふり, 所要時間放置後, 20% ヨウ化カリウム液 20 cc を加え, $N/5$ チオ硫酸ナトリウム液で滴定した。

2-2-5 Wijs 法⁵⁾

ヨウ素ビンに検液 5 cc を正確にとり, これに四塩化炭素 10 cc を加えて試料を溶解し, これに Wijs 液 25 cc を加えふりまぜる。所要時間暗所におき, とどききふりまぜてからヨウ化カリウム液 20 cc および蒸留水 100 cc を加え, $N/5$ チオ硫酸ナトリウムで滴定した。

2-3 BID 分析条件の検討

2-2 の各分析法より, もっとも再現性のある方法を選定し, その方法について分析標準条件を検討した。

まず, メッキの光沢剤として使用される BID の濃度は一般に 0.3~0.5 g/l なので, この程度の BID を含む水溶液を標準とし分析条件を次の項目について実験した。

2-3-1 サンプル採取量の影響

希 BID 溶液を試料とした場合, サンプル採取量によって分析値の変動が認められるか否かを確かめるため, サンプル採取量を 5 cc, 10 cc, 15 cc とし, その影響を調べた。

2-3-2 反応温度および放置時間の影響

先に述べたように, 試薬が臭素の化合物を主体にしたものであるから, 当然, その臭素添加反応速度に影響のある温度および放置時間について, それぞれ氷砕中 (5°C)

第1表 各分析法による分析結果 (真正値 2.50 mg)

放置時間(min)		3	5	10	20	30
分析方法						
Lucas	{	1.91	5.46	3.00	7.69	4.46
		1.50	6.00	3.00	6.14	4.18
Hanus	{	4.00	3.18	3.68	3.68	3.73
		4.09	—	3.68	7.18	—
Kaufmann	{	0.45	4.52	4.52	5.43	4.52
		0.45	3.40	3.53	3.40	1.13
Rosenmund	{	3.21	4.78	4.88	4.29	4.97
		3.66	4.84	4.20	4.97	4.29
Wijs	{	2.56	3.51	5.48	2.88	6.16
		5.53	3.55	5.35	3.64	6.83

常温 (20°C) および 3, 5, 10, 20, 30 min などに別け, その影響を検討した。

2-4 ニッケルメッキ浴中の一次光沢剤の影響

ニッケルメッキの光沢剤には BID の他に一次光沢剤を使用するので, この添加量の影響について調べてみた。

なお, 一次光沢剤として 1, 5・ジ・スルホン酸ナトリウム, サッカリンを混合したものをを用い, 添加量は 0, 5, 10, 15 g/l などの 4 種に別けた。

3. 実験結果および考察

3-1 各分析方法の検討

各分析方法による分析結果は第1表に示すとおりであるが, これら分析値より各方法についての真正値に対する一致性および2回分析を行なっているのもので, その再現性について統計的方法で整理してみると第2表のようになる。

第2表の結果から判るように真正値に対する一致性は全般的に悪く, 各方法とも真正値よりたえず過大値を示しているが, Rosenmund 法による分析値が真正値に比較的よく一致し, しかも再現性もよいので, この方法を用いて, 以下, 分析条件の検討を行なうことにする。

3-2 Rosenmund 法による BID 分析条件の検討

BID の標準分析条件の設定に影響のあるサンプル採取量, 反応温度および放置時間を採り上げ, 三元配置により分析を行なった(第3表)。

第3表の結果について分散分析表にままとすると第4表となる。

この結果, 放置時間が特に有意であることが判る。し

第2表 各分析法の相関係数表 (λ_s)

	一 致 性	再 現 性
Lucas	0.752	0.985
Hanus	0.758	0.854
Kaufmann	0.650	0.922
Rosenmund	0.780	0.993
Wijs	0.764	0.962

第3表 分 析 結 果 (真正値 2.50 mg) 分析値は mg を示す。

放置温度		氷 砕 中 ($2\sim5^{\circ}\text{C}$)						常 温 (25°C)					
試料採取量	放置時間	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min	30 min	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min	30 min
5 cc		1.79	3.05	3.59	3.68	4.31	4.40	1.76	3.21	4.78	4.88	4.29	4.97
		2.11	3.01	3.14	3.72	4.31	4.35	1.94	3.66	4.84	4.20	4.97	4.29
10 cc		2.11	3.30	4.04	4.33	4.89	4.96	3.98	3.66	3.82	5.62	4.79	5.22
		2.40	3.54	3.77	4.67	5.37	4.92	3.98	4.04	4.05	5.40	4.63	4.86
15 cc		3.47	3.38	3.88	3.95	4.10	4.76	1.99	3.22	4.12	3.77	4.69	4.92
		3.80	3.42	3.85	3.87	4.12	4.83	1.54	3.57	3.70	3.77	4.70	4.94

第4表 分散分析表

要 因	平 方 和	自 由 度	分 散	F_0	F 表 (0.05)
サンプル採取量	39020.1	2	13006.7	0.95	$F_{44}^2 = 3.20$
放 置 温 度	12720.1	1	12720.1	0.93	$F_{44}^1 = 4.05$
放 置 時 間	411826.9	5	82365.4	6.04*	$F_{44}^5 = 2.42$
サンプル採取量×放置温度	20376.4	2	10188.2	0.75	$F_{44}^2 = 3.20$
サンプル採取量×放置時間	36731.6	2	18365.8	1.35	$F_{44}^2 = 3.20$
放置温度×放置時間	8752.1	5	1750.4	0.13	$F_{44}^5 = 2.42$
サンプル採取量×放置温度×放置時間	137845.7	10	13784.6	1.01	$F_{44}^{10} = 2.05$
誤 差	600151.4	44	13639.8		
計	1267424.3	71

第1図 各放置時間による分析値の変化

たがって、有意である各放置時間による分析値の変化について母平均を推定すると第1図となる。第1図で判るように放置時間が短かいほど、結果が良好である。すなわち、時間が短い方が真正値に対する隔りも少なく、またバラツキも比較的小さいので、最適な放置時間として、3 min 以内で分析するようにすればよい。

3-3 ニッケルメッキ浴中の一次光沢剤の影響

硫酸ニッケル 280 g/l、塩化ニッケル 45 g/l、ホウ酸 45 g/l からなるニッケルメッキ液に 10% BID 溶液を 5 cc/l 添加したものをサンプルとし、それに 1, 5・ジ・スルホン酸ナトリウムとサッカリンを混合した一次光沢剤を 0, 5, 10, 15 g/l とそれぞれ添加し、Rosemund 法による分析値の変動の有無について調べた結果を第5表に示す。

この結果を分散分析すると第6表の結果が得られる。したがって、一次光沢剤の添加量による影響はない。

3-4 過大分析値の補正係数

既に、3-1 の項で Rosemund 法による分析結果が、真正値よりも全般的に過大値を与えることを知っているので、この過大分析値を補正するために、第5表のデータを統計的方法で整理し、補正係数を求めてみた。(計

算などは省略する) その結果、補正係数はサンプル採取量 5 cc、放置時間 3 min 以内という分析条件で、0.606 となる。

3-5 標準分析法

3-5-1 試薬調製

N/5 硫酸ピリジンジブロマイド試液(純ピリジン 16 g と濃硫酸 20 g とを別々に冷却しながら氷酢酸 40 cc にかし、後者を前者中に徐々に加える。冷却後、臭素 16 g を含む氷酢酸 40 cc を徐々に注ぎ入れ、全容が 1 l となるまで氷酢酸でうすめて調製する)

3-5-2 定量法

放冷したヨウ素ビンに試液 20 cc、サンプル 5 cc を正確に加え、密栓して振り、3 min 間暗所にて放置後、20% ヨウ化カリウム 20 cc を加え、N/5 チオ硫酸ナトリウム液にて滴定する。

3-5-3 計算式

第5表 一次光沢剤の影響(真正値 2.50 mg)

試料数	添加量			
	0	5	10	15
1	4.56	3.92	3.95	4.27
2	4.27	3.82	3.95	4.55
3	3.82	3.86	3.86	4.13
4	4.22	3.86	4.09	4.55

第6表 一次光沢剤添加量による分析結果の分散分析表

要 因	平方和	自由度	分散	F_0	F 表 (0.01)
一次光沢剤添加量	6538.5	3	2179.5	5.9	$F_{12}^3 = 5.95$
誤 差	4425.5	12	368.8		
計	10964.0	15			

$N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 cc $\equiv \text{HOCH}_2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
8.609 mg に相当

したがって

$$\text{BID の分析値 g/l} = \frac{0.008609 \times (\text{Blank cc 数} - N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ cc 数}) \times N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ factor}}{\text{Sample 数}} \\ \times 0.606 \times 1000 \quad (\text{ただし } 0.606 \text{ は補正係数を示す})$$

4. 結 論

以上 Rosenmund 法による BID 分析法について要約すると

1) 分析値に影響をあたえる放置時間については、短かければ短いほどよく、また温度は水浴中 (5°C 前後) と常温 (20°C) とでは、たいした差はないが、やはり、低めでおさえた方が分析結果はよいようである。

2) 全ての分析値が真の分析値より常に過大値をあたえ、再現性も全般的にみて、よいとは言えないが、適当な放置時間 (3 min 以内)、サンプル採取量 (5 cc) を決め

てやれば、再現性のある分析値を得ることも可能である。ただしこの場合、分析値に対する補正係数処理が必要。

3) 分析の過大値についてはいろいろ原因も考えられるが、遊離のヨウ度、臭素酸カリウムの遊離などによるものと思われる。

ニッケルメッキ液の BID 管理については、従来から一般に補給量を使用電流量に応じて添加して行く方法が用いられているが、作業開始前、終了時、あるいは活性炭の処理を行なった後などで、はたしてニッケルメッキ浴中にどの程度の BID が存在しているのかをみきわめる場合など、その活用の仕方いかんによっては Rosenmund 法で、十分使用できるものと思われる。(1963.9.14 受理)

文 献

- (1) 玉手, 木下, 工化, **57**, 322 (1954)
- (2) 玉手, 木下, 工化, **57**, 922 (1954)
- (3) H. L. Lucas, D. Pressman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 140 (1936)
- (4) Kaufmann, Chem. Abst., **19**, 1391 (1925)
- (5) Hoffman, H. D. & Green, C. E. Oil & Soap, **16**, 136 (1939)

光 沢 ス ズ メ ッ キ 浴 の 管 理†

土 肥 信 康*・加 門 幹 男*

Control of Bright Tin Plating Bath Studies on Bright Tin Plating (Part 3)

Nobuyasu DOHI*, Mikio KAMON*

Bath analysis, consumption of brightener, effect of temperature and impurity on bright acid stannous sulfate bath containing reaction product of aldehyde and amine, ether type nonionic surface activating agent, cresolsulfonic acid and formaldehyde were studied.

Cresolsulfonic acid and sulfuric acid in plating solution was determined by following method:

- a. Pipette a 5 ml into 250 ml flask.
- b. Add 15 ml ethyl alcohol.
- c. After aging, all the precipitated tin salt was removed by filtration.
- d. Add 50 ml water, and boil until total volume to 50 ml.
- e. Titrate the tin and ethyl alcohol free solution with 1.0 N sodium hydroxide solution until pH 4 and pH 11.5 at room temperature.

$$(\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 11.5) - (\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 4) = 37.8 \text{ g/l cresolsulfonic acid}$$

$$(2 \times \text{ml } N \text{ NaOH until pH } 4) - (\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 11.5) = 9.8 \text{ g/l sulfuric acid}$$

Result:

- (1) Brightener was not only consumed in proportion to AH, but lost by drag-out and oxidation. It seemed better to control according to the appearance of Hull cell test.
- (2) Bath temperature had to be kept at 25°C or lower; over 30°C heavy loss of brightener and poor finish of plating took place.
- (3) Impurity ions in the plating solution, Cu^{++} , Fe^{++} , Cl^- , and NO_3^- of 0.001 M/l and Ni^{++} , Zn^{++} and NH_4^+ of 0.5 M/l had no effect on Hull cell test.

Filtration with activating carbon gave good result for removing the organic impurity.

† 光沢スズ電気メッキに関する研究 (第3報)

* 兵庫県工業奨励館 (神戸市須磨区上手崎町3) Industrial Research Institute, Hyogo Prefecture