研究ノート

EDTA 滴定によるクロムメッキ液中の
3 価クロムの定量Determination of Cr^{3+} in The Chromium Plating Bath by EDTA Titration

千 葉 修*・宮 島 努*

Osamu CHIBA, Tsutomu MIYAJIMA

1. 前 言

クロムメッキ液中の 3 価クロムは、一般に酸化還元滴定により 6 価クロムの定量と併行して行なわれ、間接的に求められているが、この現行法は 3 価クロムと 6 価クロムの含有量のアンバランスから再現性に乏しく正確を期し難い。

そこで著者らは、3 価クロムの正確な直接定量法として近時メッキ液分析の進歩に与って著しいものがあるキレート滴定法²⁾を考慮して、6 価クロムより分離したのち、XO を指示薬として逆キレート滴定を行なう方法を検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2-1 試 薬

0.01 M EDTA 標準液: Dotite 2 NA を水に溶解して調製し、亜鉛標準液にて標定する。

0.01 M 鉛標準液: 金属鉛を少量の硝酸に溶解して調製し、0.01 M EDTA 標準液にて標定する。

クロム標準液: 金属クロムを少量の硫酸に溶解して 1 mg/cc 溶液を調製する。

鉄標準液: 金属鉄を少量の硝酸に溶解して、1 mg/cc 溶液を調製する。

XO 指示薬: Dotite XO (Xylenol Orange) にて 0.1% 水溶液を調製する。

緩衝溶液: 酢酸および酢酸ナトリウムにて pH 5.0 の水溶液を調製する。

2-2 分析操作

クロムメッキ液 10 cc を正確に 500 cc メスフラスコにとり希釈する。この中から正確に 25 cc を分取し、水を加えて約 100 cc とする。これに小過剰のアンモニア水を加えて沈殿を生じさせ、しばらく煮沸したのち放冷する。沈殿をろ過し温水にて洗浄してから少量の温塩酸(1+3)を用いて溶解する。液量を約 100 cc にした後酸性フッ化アンモニウム 2.5~5.0 g を加える。次いで、初め希カセ

イソーダ溶液にてさらに緩衝溶液を用いて溶液の pH を 4.5~5.0 とする。ここに 0.01 M EDTA 標準液 10 cc を正確に加え 5~10 min 間静かに煮沸する。常温まで冷却したのち XO 指示薬数滴を添加し、0.01 M 鉛標準液にて赤紫色になるまで逆滴定する。次式により 3 価クロムの含有量を計算する。

$$\text{Cr}^{3+}(\text{g/l}) = [10.00 - 0.01 \text{ M 鉛標準液}(\text{cc})] \times 1.04$$

2-3 分析条件の検討

2-3-1 共存成分の分離

3 価クロムの定量はクロム酸に酸化後、硫酸第一鉄一過マンガン酸カリウム滴定、またはヨウ化カリウム添加一チオ硫酸ナトリウム滴定の酸化還元滴定により行なわれるが再現性に乏しいことは前述のとおりである。そこで 3 価クロムの正確な単独定量法としてキレート滴定による方法を考察した。

普通クロムメッキ液中の含有成分はクロム酸、硫酸、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、銅などであるから、常法によりアンモニア水で共存成分を分離することとした。クロムと鉄のみが沈殿として分離されるので、この沈殿を少量の塩酸にて溶液となし、鉄共存のままクロムを定量する。

2-3-2 鉄のえんべい(掩蔽)

クロムのキレート滴定法は逆滴定によらなければならないが、またその場合の指示薬および金属標準液もいろいろと発表されている¹⁾が、本法ではクロム、鉄を酸性溶液に調製することから XO³⁾を指示薬に、また金属標準液は、トリウムは鉄のえんべいに用いられるフッ化物に妨害されるので鉛を選んだ。

共存成分の鉄は XO と閉ソク現象を起こすので酸性フッ化アンモニウムによりマスクする¹⁾こととした。そして酸性フッ化アンモニウムのえんべい能力を調べるために分析操作に準じ、pH 4.5~5.0 において種々の鉄量が共存する場合の滴定を行なった。その結果は第 1 表に示すように 5 g にて通常メッキ液中に含有される鉄を十分にマスクすることができた。

2-3-3 クロムのキレート滴定法

* 新潟県金属工業試験場(新潟県三条市四日町)

第1表 酸性フッ化アンモニウムによる鉄のえんべい効果

クロム標準液	鉄 標 準 液	酸性フッ化 アンモニウム	0.01 M EDTA 標準液	0.01 M 鉛 標 準 液	(0.01M EDTA -0.01M 鉛)	ク ロ ム	
						定 量 値	計 算 値
2.00 cc	2.5 cc	2.5 g	10.00 cc	6.22 cc	3.78 cc	1.97 mg	2.00 mg
2.00	7.5	2.5	10.00	6.22	3.78	1.97	2.00
2.00	10.0	2.5	10.00	6.22	3.78	1.97	2.00
2.00	15.0	5.0	10.00	6.22	3.78	1.97	2.00
2.00	20.0	5.0	10.00	6.22	3.78	1.97	2.00

第2表 酸性フッ化アンモニウムによる鉄えんべい下におけるクロムの EDTA 滴定

クロム標準液	鉄 標 準 液	酸性フッ化 アンモニウム	0.01 M EDTA 標準液	0.01 M 鉛 標 準 液	(0.01M EDTA -0.01 M 鉛)	ク ロ ム	
						定 量 値	計 算 値
0.50 cc	5.0 cc	2.5 g	10.00 cc	9.11 cc	0.89 cc	0.46 mg	0.50 mg
1.00	5.0	2.5	10.00	8.15	1.85	0.96	1.00
1.50	5.0	2.5	10.00	7.18	2.82	1.47	1.50
2.00	5.0	2.5	10.00	6.22	3.78	1.97	2.00
2.50	5.0	2.5	10.00	5.26	4.74	2.47	2.50
3.50	5.0	2.5	10.00	3.34	6.66	3.46	3.50
5.00	5.0	2.5	15.00	5.45	9.55	4.97	5.00

第3表 クロムメッキ液の分析結果

メッキ液	EDTA 滴定法	(クロム分離後)酸化還元滴定法
1	(2.51⇒) 2.5 (g/l) Cr ³⁺	2.58 (g/l) Cr ³⁺
2	(3.48⇒) 3.5	3.56
3	(4.94⇒) 4.9	5.01
4	(6.26⇒) 6.3	6.33

クロムは pH 3～5 における 5～10 min 間の煮沸状態
で EDTA により完全にキレート化され、また一方鉛の
XO によるキレート滴定の適切 pH 範囲は 4.5～5.5 に
ある¹⁾ので、本法では pH 4.5～5.0 において逆滴定を
行なうこととした。

クロム、鉄標準液の一定量を採取し、分析操作に準じ
て酸性フッ化アンモニウムを添加し、pH を 4.5～5.0 に
調整したのち過剰の EDTA を加え、XO を用いて鉛標準

液で逆滴定した結果は 第2表 に示すように満足される
ものであった。ただクロムの EDTA キレート化合物の
紫色はかなり着色しており滴定終点の判別に影響するの
で、メッキ液の分析として許容される誤差を考慮の上試
料採取量を決定した。

3. クロムメッキ液への適用

本法により実際クロムメッキ液の数種について 3 価ク
ロムを定量したところ、第3表に示すように良結果が得
られた。これはメッキ液の管理に十分役立つものであ
る。(1963.1.21 受理)

文 献

- (1) 上野景平, キレート滴定法 (1960, 南江堂)
- (2) 桑 義彦, Dotite News Letter, 10, April (1962)
- (3) ドータイト試薬解説資料, No. 111

「金属表面技術」第14巻5号 内容 (予告)

<研 究>

- ケイ酸を含む水によるアルミニウムの変色について……………山 崎 良 夫 他
- 銅素地上の銅—ニッケル—クロムメッキと
- 二重ニッケル—クロムメッキの腐食試験結果……………齊 藤 圀
- リン酸浴中における銅の陽極電流—時間曲線について……………外 島 忍 他
- 鋼管内壁の酸洗浄効果判定試験法とその標準化に関する統計的研究……………後 藤 健 一 他

<技術解説>

- 耐 熱 被 覆 法……………内 田 莊 祐
- スプレイによる表面硬化法……………安 部 栄 一

<シリーズ> 『金属表面のガス』 ①

- ガス吸着による金属表面の観察……………管 孝 男
- 他