塩化物電極によるクロムメッキ液中の塩化物の定量

小 西 三 郎*・由 利 隆 英**

Estimation of Chlorides in Chromium Plating Bath by Using Chloride-electrode Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths

Saburo KONISHI and Takahide YURI

The method for the estimation of chlorides in chromium plating bath by using chloride-electrode was studied and the following results were obtained. The potential was greatly controlled by the concentration of chromic acid in the determination of the chlorides in chromic acid by using chloride-electrode. Therefore, it was impossible to estimate the chlorides in chromic acid directly by using chloride-electrode. However, the potential was not controlled by the concentration of chromic acid in the chromium plating bath, to 10 ml of which had been added 5 g of sodium acetate; therefore, it was known that the chlorides in the bath could be estimated by using chloride-electrode. In such a process, the quantity of sample solution increased by the addition of sodium acetate and the concentration of chlorides should be lower than that of the original plating bath. Whereas, the ionic strength of the sample solution increased by the addition of sodium acetate, and it offset the increase of activity of chlorides, by which the chloride concentration of the sample solution was determined as the same value as that of the original plating bath.

1. ま え が き

クロムメッキ液中に混入が予想されるアニオン不純物の代表的なものは塩化物であり、水道水が建浴したクロムメッキ液には普通0.01~0.02 g/lの塩化物が含有されているといわれている¹⁾。また装飾ニッケル-クロムのメッキ工程ではニッケルメッキの水洗槽から塩化物が他の不純物と同時にクロムメッキ液に持ちこまれるが、この場合のクロムメッキ液中の不純物の濃度は水洗槽中の不純物濃度よりも高くなる²⁾。さらに最近のように回収したクロムメッキ液をメッキ槽に返すような場合——とくに真空濃縮回収において——はクロムメッキ液中の塩化物濃度はさらに高くなることが予想される。

クロムメッキ液中の塩化物の定量法としては、硝酸酸性にしたクロムメッキ液に硝酸銀またはクロム酸銀を飽和した硝酸溶液を加え、生じた塩化銀を重量法³⁾または比濁法⁴⁾で測定する方法がある。JIS K8434の無水クロム酸中の塩化物の定量は、無水クロム酸水溶液に水酸化ナトリウムを加え微酸性にしたのち、酢酸鉛でクロム酸を完全に除去し、硝酸銀を加え比濁する方法が採用されている。けれどもこれらの方法はいずれも多量のクロム

酸や3価クロム共存下の微量塩化物を定量しなければならないので問題があり、また実用的な方法とはいえない。クロムメッキ液中の塩化物の検出法としては硫酸酸性にしたクロムメッキ液に過マンガン酸カリウムを加え、加熱により発生する塩素ガスを検出するO-トルイジン・アニリン試験紙法があるが、これはクロムメッキ液中に含まれる10mg/l以上の塩化物が検出できる⁵⁾だけである。

クロムメッキ液中の塩化物濃度はクロムメッキにとって重要であると言われながら、上記のように簡単に定量できるような方法がないので、現在はほとんど分析されていない。したがって我々はクロムメッキ液中の塩化物を塩化物電極⁶⁾で定量する方法について検討した。塩化物電極によるメッキ液の分析方法としては、硫酸銅メッキ液中の微量塩化物の直接検量線法または既知量添加法⁷⁾、ニッケルメッキ液中の塩化物の分析の応用例⁸⁾などが発表されているが、クロムメッキ液中の塩化物の定量法は報告されていない。

2. 使用試薬および塩化物電極

試料溶液はクロム酸溶液中に既知量の塩化ナトリウムを加えたクロムメッキ液である。クロムメッキ液中の塩化物を塩化物電極で測定する場合のpHとイオン強度を一定に保つための薬品としては、酢酸ナトリウムの結晶をそのまま使用した。これらの試薬はすべて試薬特級を用いた。

* 大阪府立工業技術研究所（大阪府東大阪市高井田中1—38）

Osaka Prefectural Industrial Research Institute

** 奥野製薬工業㈱（大阪府大阪市城東区放出中1—48）
Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

Fig 1 Potential response of chloride electrode in chromic acid solutions of various concentrations

塩化物電極は Orion Research Inc. の model 49-17, 参照電極は, 内物溶液の塩化物が試料溶液中に浸出しないうように設計された Double Junction 90-02 を使用し, イオンメーターはイオン/pH メーター 407 型を用いた。

3. 実験結果および考察

図 1 は塩化物の既知量を添加したクロム酸濃度の異なるクロムメッキ液中での塩化物電極が示す電位である。クロム酸 0 g/l すなわち塩化ナトリウム単独溶液では塩化物電極の電位は発表されている値⁹⁾にはほぼ等しく, $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上の塩化物では Nernst 傾斜の 60mV を示す。しかしクロム酸溶液中での電位は貴となり, しかも試料溶液をかきまぜたときと静止の状態とでは, 電位は大きく異なるばかりではなく, 電極の状態によっても著しく変化することがある。

図 2 は硫酸または重クロム酸ナトリウム溶液中での塩化物電極の電位である。硫酸 50 g/l 中では塩化ナトリウム単独溶液が示す電位とほとんど同じである。このことから硫酸銅メッキ液中の塩化物は塩化物電極で直接定量が可能である⁷⁾ことがわかる。しかし硫酸 250 g/l 中では電位は相当に卑となり, 添加塩化物濃度に比べほぼ 1 オーダも高くなっている。重クロム酸ナトリウム溶液では, 塩化物濃度の増加とともに電位はやや貴になる傾向にあるが, 当量のクロム酸溶液に比べれば影響ははるかに少なくなっている。

クロム酸溶液中で塩化物電極の電位が貴となる⁹⁾。塩化物の活量が減少していることを意味しているが, 塩化ナトリウムは強酸の塩であるので, たとえばフッ化ナトリウムのような弱酸の塩のように強酸性溶液中でフッ素イオンの活量が大きく減少するようなことは考えられない^{10), 11)}。これは硫酸 50 g/l 溶液中では電位は変化していないこと, および硫酸 250 g/l 中では電位が逆に相

Fig 2 Potential response of chloride electrode in sulfuric acid or sodium dichromate solution

当に卑となっていることなどからも明らかである。

重クロム酸ナトリウム溶液中での塩化物電極が示す電位は図 2 から明らかのように当量のクロム酸溶液中での電位の変化よりもはるかに少ない。したがってこのことに着目し, クロムメッキ液の pH を高くし, 重クロム酸ナトリウムの組成にすればクロムメッキ液中のクロム酸濃度に関係なく, 塩化物は塩化物電極で定量できるのではないかと考え実験を行なった。クロムメッキ液の pH を上昇し, 重クロム酸ナトリウムの組成にするために, まず考えられるが水酸化ナトリウムであるが, この方法ではクロム酸にちょうど当量の水酸化ナトリウムを加えなければならないし, またこのような条件ではクロムメッキ液中に含まれている Cr^{3+} や Fe^{3+} のような金属カチオンの水酸化物が沈殿する。したがってこのような問題がない酢酸ナトリウムを使用し, pH を上昇させることにした。

図 3 の A は, 10~100mg/l の塩化物を含んだクロム酸濃度が異なるクロムメッキ液中での塩化物電極が示す電位であり, 図 3 の B および C は, A に酢酸ナトリウムを加えた場合である。B はメッキ液 10ml に対して, その中に含まれている CrO_3 の g 数の 2 倍量の酢酸ナトリウムを添加した場合で, 液量は 10~14.1ml に増加するが, pH は酢酸ナトリウムの緩衝作用によって 3.6~3.7 と一定となり, 測定される電位は A に比べクロム酸濃度の影響を受けにくくなる。C はクロム酸濃度には関係なく, メッキ液 10ml に対して 5 g の酢酸ナトリウムを添加した場合で, 液量はほぼ一定の 13.9~14.1ml となり, pH はクロム酸濃度の高いものほど低く, クロム酸濃度の低いものほど高く 3.6~5.1 となるが, さらにクロム酸濃度の影響を受けなくなり, クロム酸濃度 0 g/l を検量線と

Fig 3 Potential Response of chloride electrode with or without addition of sodium acetate in 10m/l chromic acid solutions

した方法によっても数 mg/l の誤差範囲でクロムメッキ液中の塩化濃度が定量できることがわかった。

ここで問題となるのは、このような方法ではメッキ液に多量の酢酸ナトリウムを添加するので、試料溶液の液量が増加し、塩化物濃度は最初のクロムメッキ液中の塩化物濃度よりも著しく低下しているはずである。にもかかわらず測定された塩化物濃度は、もとのクロムメッキ液中の塩化物濃度にはほぼ等しい結果が得られた。

この理由は次に述べるように、イオン強度の増加による塩化物の活量の変化によって説明することができる。図4は塩化ナトリウム単独溶液 10m/l に酢酸ナトリウムを順次添加していった場合の液量の増加と、酢酸ナトリウム無添加のときの塩化物濃度を基準とした塩化物電極による測定濃度である。塩化ナトリウム濃度が 0 g/l で酢酸ナトリウムを添加していない溶液、すなわち蒸留水が示す電位は 225mV であり、これは塩化物電極の使用限界以下⁹⁾で塩化物濃度としては正確に測定できないが、これに酢酸ナトリウムを添加していくと液量は増加し、電位は卑となる。5 g の酢酸ナトリウムの添加で液量は約 14ml となり、塩化物濃度としては 5 mg/l となる。これは酢酸ナトリウム中に含まれる不純物の塩化物に原因するものであり、酢酸ナトリウム中の塩化物の含量としては 0.0014% となる。JIS K 8371 によれば試薬特級の酢酸ナトリウム中の塩化物は 0.001% 以下でなければならないことが規定されているが、この方法による試薬特級の酢酸ナトリウム中の塩化物の含量は購入薬品によっても異なるが、0.001% 以上 0.002% 以下であった。この酢酸ナトリウムの添加による液量の増加と不純物と

しての塩化物の増加を考慮した試料溶液中の塩化物濃度の計算値は、図4の破線に示したように変化する。この計算値と塩化物電極による実測値は酢酸ナトリウムの添加量によって異なっているが、この実測値/計算値の比と酢酸ナトリウムの添加量の関係は図5に示したようにある極少を径て再び増大する。縦軸の実測値/計算値の比は、近似的には塩化物の活量係数と見なしてもよく、また横軸は酢酸ナトリウムの添加による液量と比重の増加を加味すればイオン強度となるので、図5は酢酸ナトリウム溶液中の塩化物の活量係数とイオン強度の関係を表わしているといえる。

以上の実験結果から明らかなように、塩化物の活量は酢酸ナトリウムによる液量とイオン強度の増加によってある極少に達したのち、増加し、試料溶液 10m/l

に 5 g の酢酸ナトリウムを添加した場合には、液量の増加による塩化物濃度の減少はイオン強度の増加による塩化物の活量の増加により相殺され、添加塩化物濃度にはほぼ等しい濃度が塩化物電極で測定できることになる。これは塩化ナトリウムの単独溶液に酢酸ナトリウムを添加した場合の結果であるが、クロムメッキ液ではこの他にクロム酸が存在しているけれども、これは重クロム酸ナトリウムとなり、図2からも明らかなように塩化物の活量にあまり影響しないので、クロムメッキ液中の塩化物も同様の方法で塩化物電極で定量できるものと考えられる。

この方法はクロムメッキ液中の硫酸やフッ化物などの触媒アニオンや三価クロムおよびその他の金属カチオン不純物などによっても妨害されない。またクロムメッキ

Fig 4 Relation between chloride concentration or increased volume of sample solution and additional quantity of sodium acetate

Fig 5 Relation between ratio of measured/calculated chloride concentrations and ionic strength

液中の塩化物を電解酸化したときに生成するといわれている中間体としての塩素酸イオン⁴⁾も本法を妨害しない。

クロムメッキ液中の塩化物を塩化物電極で直接測定した場合には、塩化物の単独溶液が示す活量よりも低かったことについては、いろいろの理由が考えられるが、重クロム酸ナトリウムのような pH が高い溶液中では塩化物の単独溶液での活量とはほぼ等しい活量となったことから考え、クロムメッキ液中の塩化物はクロロクロム酸錯イオン $[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ を形成^{12), 13)} しているのではないかと考えられる。というのは、 $[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$ は強酸性溶液中では安定であるが、pH の高い溶液では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と Cl^- に分解¹²⁾するといわれており、本実験結果とよく一致するからである。

4. 結 論

クロムメッキ液中の塩化物を塩化物電極を用いて定量する方法について検討し、次のような結果を得た。

(1) クロム酸中の塩化物を塩化物電極で測定すると、電位はクロム酸濃度に大きく支配されるので、クロムメッキ液中の塩化物電極では定量することはできない。

(2) しかしクロムメッキ液 10ml に酢酸ナトリウム 5 g を加え、塩化物電極で測定するとクロムメッキ液中の塩化物はクロム酸濃度に影響されず直接検量線法で定量が可能となる。

(3) ここで問題となるのは、クロムメッキ液 10ml に 5 g の酢酸ナトリウムを添加すれば、試料溶液の液量は増加し、塩化物濃度はもとのクロムメッキ液に比べて低下しているはずである。しかし一方、試料溶液のイオン強度は酢酸ナトリウムの添加によって増加するので、こ

れによる塩化物の活量の増加と互いに相殺されるので、もとのクロムメッキ液中での塩化物濃度と同じ濃度として測定される。

最後に本研究の実施に御協力くださいました近畿大学工学部学生市村達郎君（現在、奥野製薬工業㈱に勤務）に感謝します。

(1974—5—27 受理)

(昭和49年5月、本協会第49回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) H. Geduld; Practical Problems in Bright and Hard Chromium Plating, Metal Finishing, **64**, [10], 64, (1966)
- 2) G. B. Kushner; Good Rinsing for Good Plating, Electroplating and Metal Finishing, **9**, 2, (1956)
- 3) G. Foulke; Electroplater's Process Control Handbook, p. 172, (1963, Reinhold Publication Corp.)
- 4) 永井淑晴, 樽本敬三, 庄司浜子; クロムメッキ液中の塩素の定量, 本誌, **15**, 209, (1964)
- 5) R. C. Armet; Electroplating Laboratory Manual, p. 62, (1965, Robert Draper Ltd.)
- 6) R. A. Durst (Ed.); Ion Selective Electrodes p. 78, (1967, National Bureau of Standard Special Publication 314)
- 7) M. S. Frant; Application of Specific Electrodes to Electroplating Analysis, Plating, **58**, 686, (1971)
- 8) A. Colomb; Application of Reverse Osmosis to Electroplating Waste Treatment, Plating, **57**, 1001, (1970)
- 9) Orion Research Inc.; Instruction Manual Halide Electrodes
- 10) 小西三郎, 只腰光章; フッ素電極によるクロムメッキ液中のフッ化物およびケイフッ化物の挙動, 本誌, **24**, 132, (1973)
- 11) M. S. Frant; Fluoride in Chromium Plating Bath, Determination Activity and Concentration, Plating, **54**, 702, (1967)
- 12) 千谷利三; 無機化学, 中巻, p. 865, (昭和44年, 産業図書)
- 13) C. Charlot; 曾根興三, 田中元治訳, 定性分析化学, **II**, p. 254, (昭和44年, 共立出版)