クロムめっき液中のクロム酸, 3 価クロムおよび不純物の定量

小澤 敏夫*・大谷 大*

Determination of Chromium Trioxide, Trivalent Chromium and Impurities in Chromium Plating Solutions

Toshio OZAWA* and Hajime OTANI*

A simple and rapid method for analysing chromium plating solutions with a single sampling is presented. Chromium (VI) oxide, chromium (III) and impurities (iron, copper and nickel) are determined by spectrophotometric methods. The procedure involves a nearly complete separation of ions of the metals from chromium (VI) by precipitation of the hydroxides. The amount of chromium (VI) in filtrate is measured at 445nm after acidifying the solution with sulfuric acid. The precipitates of the hydroxides are dissolved in dilute hydrochloric acid, and chromium (III) is measured at 375 nm after oxidizing with hydrogen peroxide in an alkaline medium of sodium hydroxide. Iron, copper and nickel in the hydrochloric solution are determined colorimetrically by the 1, 10-phenanthroline method, the cuprizon method and the dimethylglyoxime method, respectively. Direct determination of iron and copper are found to be possible by the 1, 10-phenanthroline method and the cuprizon method in the presence of a large quantity of chromium (VI). Five samples taken from chromium plating solutions for industrial use were analyzed by conventional methods, (the titrimetric method for chromium trioxide and trivalent chromium and the atomic absorption method for iron, copper and nickel) and compared with the results obtained by the present method.

1. 結 言

クロムめっき液は主成分のほかに銅, 鉄, ニッケル, 亜鉛などの金属が不純物として混入しているのが普通である。最近, クロムの公害問題が表面化するにつれて, クロムめっき液のクロード化が急速に取り入れられる現状にあるが, めっき液のクロード化は, 不純物をより一層濃縮することになる。これら不純物がめっき液中に多量に共存するようになるとめっきに対して悪影響を及ぼすことが知られている^{1,2)}。したがって良好なめっきを行なうには, めっき液中の不純物の濃度を常に管理していなければならない。そのためには分析が迅速かつ容易に行なえることが必要である。従来, クロム (VI) あるいはクロム (III)³⁾の定量は酸化還元滴定法で, また鉄は水酸化鉄として分離したのち重量法または滴定法³⁾などが行なわれている。しかしこれらの分析法はいずれも分析に時間がかかるわりには好結果が得られにくい。そこで, より簡便で迅速な分析法の確立を目的として本研究を行なった。すなわち, 主成分のクロム (VI) とク

ロム (III) および不純物の鉄, 銅, ニッケルについてわずかに 1 ml のめっき液を用いて系統的に定量する方法を確立した。定量法としてはすべての成分に対し吸光光度法を採用している。なお亜鉛については水酸化物として分離する際に一部溶解し, 完全に分離することが困難であったので本系統的分析法から除外した。また, さらに鉄と銅については, これらの元素のみを迅速に定量することを目的として主成分のクロム (VI) の共存下で直接吸光光度定量する方法を併せて検討し, その分析法をも確立した。本法を用いて実際のめっき液を分析した結果は良好であり, 分析所要時間も系統的な分析で一試料当たり約 3 時間, また鉄と銅の直接定量では各々約 30 分程度で分析ができ, めっき液を簡易, 迅速に定量できることが確認された。

2. 試 薬

クロム (VI) 標準溶液: 和光純薬製標準試薬の重クロム酸カリウムを水に溶かし, 25.0mg/ml の濃度のものを調製し, 必要に応じて水で希釈して用いた。

クロム (III) 標準溶液: 添川理化学製の金属クロム (99.99%以上) の 1.089 g を塩酸 (1+1) 30ml に加熱溶解し, 水で 1 l とした。この濃度は 1.089mg/ml である。これを必要に応じて水で希釈して用いた。

* 東京都立工業技術センター (〒115 北区西ヶ丘3-13-10) The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center (3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115)

鉄, ニッケル, 銅標準溶液: 和光純薬製, 原子吸光分析用標準溶液を用い, 必要に応じて水で希釈した。

3. 分析操作

3-1 系統的分析法

3-1-1 試験液の調製

クロムめっき液の 1 ml を 100ml ビーカーにとり, 5%水酸化ナトリウム溶液を加え pH 9~10 にする(重クロム酸イオンの橙色が黄緑色になるまで加える, 通常 3~4 ml)。水を加えて液量を約 50ml にし, 加熱して 1 分間静かに煮沸する。濾紙 No. 5 A を用いて濾過し, 沈殿を 0.5% 水酸化ナトリウム溶液で十分洗浄し, 濾液および洗液を合せて 250ml メスフラスコに移し入れ, 水で定容とする。これをクロム(VI) 定量用試験原液①とする。沈殿はもとのビーカー中に熱塩酸(1+1) 10ml によって溶解し, 水で十分洗浄し, 濾液および洗液を合せて 100ml メスフラスコに移し入れ, 水で定容とする。これをクロム(III), 鉄, 銅, ニッケルの定量用試験原液②とする。

3-1-2 クロム(VI) の定量

試験原液①から 10ml を 50ml メスフラスコに分取する。水で液量を約 40ml とし, これに硫酸(1+1) 8ml を加えて水冷した後水で定容とする。波長 445nm の吸光度を, 水を対照にして測定する。次式から三酸化クロムの換算濃度を求める。

$$\text{三酸化クロム換算濃度(g/l)} = \text{クロム(VI)量(mg)} \times \frac{250}{10} \times \frac{100}{52}$$

$$\text{三酸化クロム換算濃度(g/l)} = \text{クロム(VI)量(mg)} \times 48,077$$

本操作によりめっき液中 60 から 600g/l までの三酸化クロムの定量ができる。

3-1-3 クロム(III) の定量

試験原液②からクロムの 0.5mg 以下を 100ml ビーカーに分取する(含有量が 10g/l 以下の場合は 10ml, それ以上では 5ml を分取する)。5%水酸化ナトリウム溶液 6ml と 3%過酸化水素水 5ml を加え, 液量を約 40ml にして, 数分間煮沸しクロム(III)をクロム(IV)へ酸化するとともに過剰の過酸化水素を分解し, 水冷後濾紙 No. 5 A で 100ml メスフラスコ中に濾過し, 水で沈殿および濾紙を十分洗浄する。濾液に 5%水酸化ナトリウム溶液 2ml を加え, 水で定容にする。波長 375nm の吸光度⁴⁾を水を対照にして測定する。

本操作によりめっき液中 1 から 20g/l までのクロム(III)の定量ができる。

3-1-4 鉄の定量

試験原液②から鉄の 120μg 以下を 50ml メスフラスコに分取し, 通常の 1・10-フェナントロリン法⁵⁾によって定量した。

本操作によりめっき液中 0.01 (分取量 10ml) から 12g/l (分取量 1ml) までの鉄の定量ができる。

3-1-5 銅の定量

試験原液②から銅の 80μg 以下を 50ml メスフラスコに分取し, 通常のキュプリゾン法⁶⁾により定量した。

本操作によりめっき液中 0.05 (分取量 10ml) から 8g/l (分取量 1ml) までの銅の定量ができる。

3-1-6 ニッケルの定量

試験原液②からニッケルの 120μg 以下を 50ml メスフラスコに分取し, 共存する銅イオンをマスクするために 1%CyDTA 溶液 5ml を加えたのち, 通常のジメチルグリオキシム法⁷⁾により定量した。

本操作によりめっき液中 0.05 (分取量 10ml) から 12g/l (分取量 1ml) までのニッケルの定量ができる。

以上の全操作の概要を図 1 に示した。

Fig. 1 Flow sheet for the rapid analysis of chromium plating solution.

3-2 鉄および銅の直接分析法

3-2-1 鉄の定量

めっき液の 1 ml を 100ml メスフラスコ (鉄が 10g/l 以上含まれている場合は 250ml メスフラスコ) に採取し, 水で定容にする。これから鉄として 120μg 以下になるように 2 個の 50ml メスフラスコに分取し, 1, 10-フェナントロリン法⁵⁾で定量する。ただし 1 個のメスフラスコは空試験値としての吸光度補正用とする。

本操作によりめっき液中の 0.01 (100ml メスフラスコから 10ml 分取した場合) から 30g/l (250ml メスフラスコから 1ml 分取した場合) の鉄の定量ができる。

3-2-2 銅の定量

めっき液の 1 ml を 100ml メスフラスコに採取し, 水で定容にする。これから銅として 80μg 以下になるように 2 個の 50ml メスフラスコに分取し, キュプリゾン法⁶⁾で定量する。なお 1 個のメスフラスコは空試験値の吸光度補正用とする。この場合の定量範囲は 3-1-5 と同じである。

4. 実験および結果

4-1 系統的分析法の試験原液の調製

クロムめっき液中のクロム(VI)は水酸化ナトリウムでアルカリ性にすることによって、その他の金属イオンを水酸化物とすれば完全に分離することができる。クロム(III)の水酸化物はアルカリの濃度が高くなると(pH 10以上)過剰の水酸イオンで亜クロム酸塩となって、一部溶解がはじまるので、pH 10以下に調節する必要がある。クロムめっき液は酸性で重クロム酸イオンの橙色を呈している。これをアルカリ性にしたときクロム酸イオンの黄緑色になるので、水酸化ナトリウムの中和は、その変色で容易に確認できる。ただ鉄が多い試料では水酸化鉄による褐色を帯びるので、不明瞭なことがある。しかし、めっき液1 mlの採取量では、5%水酸化ナトリウムの3~4 mlを加えれば十分であり、金属イオンは完全に水酸化物になる。水酸化物の沈殿は濾紙に付着して濾過速度を著しく低下させるので、それを防ぐために、一度加熱煮沸して沈殿を凝集させる。これによって、かなり濾過と洗浄時間を短縮できる。本操作では濾過洗浄に平均約1時間位かかる。

4-2 クロム(VI)およびクロム(III)の定量の検討

クロムめっき液中のクロム(VI)とクロム(III)の濃度の比は標準浴で100:1である。この少量のクロム(III)の吸光度を直接測定することは、クロム(III)イオンの吸収の感度が著しく低いので不可能である。そこで酸化してクロム(VI)にして吸光度定量することにした。高濃度と低濃度のクロム(VI)を精度よく測定するためには波長の選定が重要である。そこでクロム(VI)の硫酸酸性と水酸化ナトリウムのアルカリ性での吸収曲線を測定した。その結果を図2に示す。酸性では350nmと445nmの2個所にまたアルカリ性では375nmのみに吸収極大が存在する。この吸収極大での感度を比較するとアルカリ性の方が高い。このことから、低濃度の場合はアルカリ性で375nmの波長を用い、また高濃度の場合は酸性で445nmの波長を用いるのが最適である。アルカリ性で定量する場合の水酸化ナトリウムの濃度が吸光度におよぼす影響について検討した結果を表1に示した。すなわち0.01Nから1.0Nまで変化させたが、吸光度への影響はなかった。また吸収極大の位置も不変である。従ってクロム(III)の定量は試験原液②を水酸化ナトリウムでアルカリ性にし過酸化水素でクロム(VI)に酸化して濾別し、その濾液の吸光度を測定して求める。なお、この波長で妨害する鉄も同時に分離除去できる。高濃度に存在するクロム(VI)は酸性条件下で定量するが、酸性ではクロム(VI)が酸濃度に応じて種々の化学種として存在するため、たとえば350nmの吸収極大の位置が変化するといわれている⁴⁾。そこで本法の分析波長である445nm

Fig. 2 Absorption curves of chromium (VI) in acidic and alkaline media.

Table 1 Effect of the concentration of sodium hydroxide on absorbance.

Concentration of NaOH (N)	Absorbance at 375nm
0.01	0.562
0.03	0.564
0.05	0.562
0.1	0.562
0.3	0.564
1.0	0.565

Cr(VI): 6 ppm

Table 2 Effect of the concentration of sulfuric acid on absorbance.

Concentration of H ₂ SO ₄ (N)	Absorbance at 445nm
0.0	0.176
0.4	0.165
1.0	0.155
2.0	0.148
2.5	0.145
4.0	0.143
6.0	0.141
8.0	0.145
10.0	0.135

Cr(VI): 40 ppm

における吸収極大の位置について検討したところ、酸濃度によってその位置は不変であった。またこの吸収極大における酸濃度と吸光度の関係を調べた結果を表2に示す。硫酸濃度の増加によって吸光度はわずかに減少する傾向にあるが、2.0Nから8.0Nの間では、ほぼ一定の吸光度が得られる。したがって本法では3Nの硫酸濃度になるようにした。

4-3 鉄、銅およびニッケルの定量の検討

鉄の定量には1,10-フェナントロリン法、銅はキューブリゾン法およびニッケルはアンモニアアルカリ性でのジメチルグリオキシム法を適用した。それらの定量に特に影響する妨害イオンについて、その許容量を検討し、その結果を表3に示した。すなわち、測定液の50ml中に含まれる妨害イオンの共存量が、鉄の定量の場合は銅3mg、亜鉛とニッケル4mg、また銅の定量の場合は亜鉛とニッケル4mg、またニッケルの定量では亜鉛4mg、銅3mg(CyDTA使用)まで、それぞれ共存していても目的元素の定量に影響を与えない。なお、試験液(めっき液の100倍希釈液)からの分取量を最大の10mlのとき、これらの妨害イオンの許容量の3mgあるいは4mgはめっき液中での濃度が30g/lあるいは40g/lになる。実際に、めっき液中にこれほど高濃度に共存することはほとんどないが、もしこれ以上の高濃度に共存するめっき液では、分取量を減少することによって妨害をのぞくことができる。

直接法による鉄および銅の定量においては、共存するクロムの影響を除くために示差法を適用した。すなわち試料を2個のメスフラスコに分取し、一方を発色試薬の添加のみ省略して同一に操作し、その吸光度を測定して空試験値とし発色させた溶液の吸光度から差し引くことによってその妨害を除去する。鉄、銅の場合とも50ml

中10mgのクロム(VI)が共存していても定量を妨害しない。

4-4 系統的分析法の回収率

系統的分析法によって、各元素がどの程度正確に分離定量できるかを調べた。すなわち、ビーカーにクロム(VI)125mg、クロム(III)3.3mgと鉄、銅およびニッケルをそれぞれ1mgを混合した試料(この濃度は無水クロム酸250g/l、3価クロム3.3g/lに鉄、銅、ニッケルの各々1g/lが含まれているめっき液の1mlを分取した場合のそれぞれの量に相当する)の3個について、3-1の系統的分析法に従って分析し、その分析値と採取量から回収率を求めた。その結果を表4に示した。いずれの元素についても98~104%の範囲で回収できた。なおクロム(VI)は低値に、クロム(III)は高値になる傾向が見られるので、水酸化ナトリウムによる水酸化物の沈殿の洗浄は十分行う必要がある。

4-5 実際のめっき液の分析結果

実際のめっき液について分析した例を表5に示した。なお、クロム(VI)とクロム(III)は過マンガン酸カリウムによる滴定法で求めた結果を、また鉄、銅、ニッケルについては、水酸化物沈殿を塩酸に溶解した溶液の一部を用いて原子吸光分析した結果を比較のためにあわせて示した。どの元素についてもほぼ一致した結果が得られ、十分満足できるものであることが認められた。分析所要時間は一試料当たり系統的分析法では約3時間、鉄および銅の直接分析法ではそれぞれ約30分程度であった。従来の滴定法でのクロム(III)や鉄の定量では操作が煩

Table 3 Effect of foreign ions on the determination of iron, copper and nickel.

Ions	Added amount (mg)	Fe found (μg)	Cu found (μg)	Ni found (μg)
Cu	1	40	—	40※
	2	41	—	40※
	3	41	—	40※
Ni	1	40	40	—
	2	40	40	—
	4	41	42	—
Zn	1	40	40	40
	2	42	40	40
	4	42	42	40

Iron, copper and nickel taken each 40μg.

※ CyDTA was used for masking reagent.

Table 4 Recovery of chromium(VI), chromium(III), iron, copper and nickel from synthetic samples.

Element	Taken (mg)	Sample No.	Found (mg)	Recovery (%)
Cr(VI)	125	1	121.9	98
		2	122.9	98
		3	121.9	98
Cr(III)	3.3	1	3.30	100
		2	3.33	101
		3	3.43	104
Fe	1.0	1	1.02	102
		2	0.99	99
		3	0.99	99
Cu	1.0	1	1.00	100
		2	1.00	100
		3	0.99	99
Ni	1.0	1	0.99	99
		2	0.99	99
		3	0.99	99

難でかなりの熟練を必要とし、個人誤差を生じやすい欠点がある³⁾。しかし本法は簡単な操作で分析できるので個人誤差の生ずる要因も少なく、したがって信頼性のある分析値が得られる。さらに分析所要時間も著しく短縮できる利点もある。

5. 結 言

クロムめっき液中のクロ

ム(VI), クロム(III)および不純物の鉄, 銅, ニッケルの5成分を系統的に分離定量する分析法と主成分のクロム(VI)の共存下で鉄と銅をそれぞれ直接定量する分析法を確立した。

本法は次のような特徴がある。

- (1) 系統的分析法および鉄と銅の直接分析法とも 1 ml の試料量で分析できる。
- (2) すべての成分を吸光光度法で定量できるので, 分析が能率的である。
- (3) 分析操作が簡易であり, 個人誤差の入る余地が少ないので信頼性のある分析値が得られる。
- (4) 迅速に分析できるので現場分析にも利用できる。
- (5) 不純物については水酸化物沈殿を塩酸に溶解した溶液から原子吸光分析も可能である。

(1979—7—18 受理)

Table 5 Analytical results of chromium(VI) oxide, chromium(III), iron, copper and nickel in actual chromium plating solutions.

Sample No.	Proposed method (g/l)							Titrimetry(g/l)		A.A.method ^{c)} (g/l)		
	CrO ₃ ^{a)}	Cr ³⁺ ^{a)}	Fe ^{a)}	Fe ^{b)}	Cu ^{a)}	Cu ^{b)}	Ni ^{a)}	CrO ₃	Cr ³⁺	Fe	Cu	Ni
1	142.2	2.5	0.24	0.25	1.38	1.37	0.81	141.8	2.7	0.24	1.38	0.76
2	297.7	1.9	0.26	0.29	1.19	1.16	0.25	297.1	1.3	0.27	1.19	0.24
3	188.3	3.1	0.01	0.03	0.17	0.22	0.64	188.5	3.8	0.01	0.15	0.63
4	164.3	1.1	1.50	1.63	0.40	0.44	0.18	162.6	1.1	1.52	0.40	0.15
5	203.1	2.4	0.17	0.19	1.30	1.24	1.80	204.0	2.1	0.17	1.25	1.78

a) Systematic method.

b) Individual method.

c) Atomic absorption method.

文 献

- 1) 岸 松平; クロムめっき, p. 25, 59, 111 (昭和39年, 日刊工業新聞社)
- 2) 加藤 進, 小西三郎, 城田英樹; 低濃度クロムメッキ液からのクロムメッキに及ぼす金属カチオンの影響と作用, 本誌, **27**, 409 (1976)
- 3) 西本一瑞雄, 青谷 薫; クロムメッキ液中の3価クロムおよび鉄の分析, 本誌, **22**, 340 (1971)
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編; 無機応用比色分析, **2**, p.108 (昭和49年, 共立出版)
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編; 無機応用比色分析, **2**, p.334 (昭和49年, 共立出版)
- 6) 無機応用比色分析編集委員会編; 無機応用比色分析, **2**, p.167 (昭和49年, 共立出版)
- 7) JIS G 1216

合本用ファイルをご利用ください

金 属 表 面 技 術

実 務 表 面 技 術

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。

御注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体 裁 紙クロス製

金文字入, 12冊綴じ込み

定 価 金属表面技術 ￥ 350 } (送料込み)
実務表面技術 ￥ 250 }

合 本 用 フ ァ イ ル

申込先 ミネルバ工業株式会社

〒130 東京都墨田区太平4-13-7
電話(03) 624-2895(振替・東京90117番)