キレート試薬によるニッケルめっき液中の 微量銅イオンの選択除去

縄舟 秀美*, 水本 省三*, 川崎 元雄*

Selective Removal of Trace Copper Ion in Nickel Electroplating Bath with Chelating Reagents

Hidemi NAWAFUNE*, Shozo MIZUMOTO*, Motoo KAWASAKI*

The selective removal of trace copper (II) ion in Watts nickel bath was studied by using chelating reagents, 2-quinolinecarboxylic acid (QA), N-nitroso-N-phenylazanol ammonium salt (CP), 2-mercapto-benzothiazole (MBT), and (2-hydroxyphenylmethylene) azanol (SA). These chelating reagents formed insoluble complexes with copper (II) ion in the bath. Residual copper (II) ion lower than 0.1mg/l was attained by the addition of MBT or SA, whereas the residual ion was below 5mg/l for QA or CP. Since the chelating reagents have harmful effects on the appearance of nickel deposits, the bath had to be treated with activated carbon prior to use. Amounts of activated carbon, required for reducing the concentration of chelating reagents from 100mg/l to harmless value, 10mg/l, were 0.7, 1.4, 3.0 and 4.0g/l for MBT, SA, QA and CP respectively. Activated carbon modified with the chelating reagent was also useful for the selective removal of copper (II) ion. Additional activated carbon treatment was not necessary, because the desorption of SA from the modified activated carbon into Watts bath was too little to be harmful.

1. 緒 言

電気めっき工業において排水処理は、クローズド化、リサイクルの見地より合理的な方法で行われつつある。排水廃液から種々の方法により金属分を回収し再利用を繰り返す場合、めっき液中への不純物の蓄積は避けられない問題となる。

ニッケルめっきは、めっき液中の不純物に敏感で、微量の銅イオン(5~10mg/l)の存在により光沢低下や密着不良等の性状劣化を生ずる¹⁾。現在、ニッケルめっき液中の銅イオンの除去は、主として低電流密度電解法により行われているが、作業性が悪くニッケル損失が大き

最近、分析化学の分野で水中の微量金属イオンの分離、濃縮に各種のキレート剤およびキレート剤を適当な担体に保持させた金属イオン捕集剤が使用されている^{2),3)}。担体の一つである活性炭は、金属イオンの吸着量が小さく、また特定の金属イオン以外はほとんど吸着されないが⁴⁾、あらかじめオキシソ、ジチゾン等の共吸着質を吸着させた、いわゆる修飾活性炭では、金属イオンの捕集が可能となることが報告されている^{5),6),7)}。

本報では、ニッケルめっき液中の微量銅イオンを、キレート試薬およびキレート試薬修飾活性炭により選択的に除去する方法について検討した。

2. 実験方法

2-1 キレート試薬による銅イオンの選択除去

銅イオン200mg/lを含むワット浴(NiSO₄・6H₂O 0.9mol/l, NiCl₂・6H₂O 0.2mol/l, H₃BO₃ 0.5mol/l) 50mlを希硫酸または炭酸水酸化ニッケルによりpH2~5に調整したのち、表1に示したキレート試薬の3.15×10⁻²mol/l溶液を〔キ

レート試薬〕/[Cu²⁺]モル比が1~8となるように加えた(QA, CPは水溶液、難溶性のMBT, SAはエチルアルコール溶液として用いた)。純水で全容を200mlとしたのち恒温振とう機中で45℃, 2h振とう後、生成した

Table. 1 Chelating reagents

Chelating reagent	Structural formula	Symbol (M.W)
2-Quinolinecarboxylic acid		QA (173.17)
N-Nitroso-N-phenylazanol ammonium salt		CP (155.16)
2-Mercaptobenzothiazole		MBT (167.25)
(2-Hydroxyphenylmethylene) azanol		SA (137.14)

* 甲南大学理学部 (〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1)
Faculty of Science, Konan Univ. (9-1, Okamoto
8-chome, Higashinada-ku, Kobe 658)

沈殿をろ別し、ろ液中の残存銅イオン濃度（以下 C_R と略記）を原子吸光度法により測定した。表 1 に示したキレート試薬は、いずれも微酸性溶液中で銅イオンと反応し不溶性の CuR_2 キレート (R : キレート試薬) を形成し、分析化学の分野において銅イオンの特異沈殿試薬として使用されている⁸⁾。なお、表 1 には構造式、分子量および本文中での略号を併記した。

難溶性の MBT, SA をエチルアルコール、アセトン等の溶液として使用した場合、これらの有機溶媒がニッケル電析に悪影響を及ぼす。難溶性のキレート試薬を固体で添加することにより、これらのキレート試薬は溶解平衡による自己調節作用により自動的にその一定量が補給され、銅イオンを一定濃度以下に除去できるものと考え、ワット浴中における MBT, SA の溶解度を調べるとともに、これらのキレート試薬を固体で添加し銅イオンを除去する方法について検討した。

MBT, SA のワット浴中における溶解度は、ワット浴 50ml に MBT および SA を 0.5g 加え 45°C, 1h マグネチックスターラーによりかき混ぜ後、未溶解分をろ別し、ろ液中のキレート試薬濃度を試薬自体の紫外部における吸収 (MBT 320nm, SA 268nm) から吸光度法により求めた。MBT, SA による銅イオン除去の効果を調べる目的で、95mg/l (1.5×10^{-3} mol/l) の銅イオンを含むワット浴 1l に MBT または SA を固体で 2.5×10^{-2} mol/l (MBT 4.18g/l, SA 3.14g/l) 加え、マグネチックスターラーにより 45°C, 1h かき混ぜたのち、この溶液 10ml を採取した。さらに銅イオン (95mg) の添加、かき混ぜ、サンプリングの操作を連続して 7 回繰返し各回に採取した溶液の C_R および MBT, SA 溶存濃度を測定した。

2-2 ニッケル電析に及ぼすキレート試薬の影響

光沢ワット浴 (光沢剤: 1, 3, 6 ナフタレントリスルホン酸ナトリウム 5g/l, 1, 4 ブチンジオール 0.02g/l, pH4) にキレート試薬 (水溶性の QA, CP は 1×10^{-3} mol/l, 難溶性の MBT, SA は飽和濃度) を添加し、温度 45°C, 3A, 5min の条件下にハルセルテストを行いニッケル電析に及ぼすキレート試薬の影響を調べた。

2-3 活性炭へのキレート試薬の吸着平衡

キレート試薬により銅イオンを除去したのち、溶存するキレート試薬を活性炭により吸着除去する場合に必要な活性炭へのキレート試薬の吸着平衡を調べた。所定濃度のキレート試薬を含むワット浴 (pH4) 50ml に所定量の活性炭 (Atlas Powder 社製 Darco G60) を加え恒温振とう機中で 45°C, 2h (あらかじめ吸着平衡に達することを確認した) 振とう後、溶存キレート試薬濃度を測定し添加量との差より吸着量を算出した。表 1 に示したキレート試薬は、いずれも試薬自体の紫外部の吸収により定量することが可能であり、ワット浴中の溶存濃度

をワット浴を対照として QA 240nm, CP 282nm, MBT 320nm および SA 268nm の吸収から測定した。

2-4 キレート試薬修飾活性炭による銅イオンの選択除去

活性炭 (Darco G60) を難溶性の MBT, SA により修飾する場合には、これらの化合物の溶解度の自己調節作用を利用しキレート試薬 10g を懸濁させたワット浴 200ml に活性炭 20g を入れたろ布製の袋を浸せし、浴温 45°C, 24h かき混ぜを行なったのち活性炭を取出し、ろ過水洗のち風乾した。水溶性の QA, CP により活性炭を修飾する場合には、これらのキレート試薬の 50g/l 水溶液 200ml に活性炭 20g を加え 45°C, 24h かき混ぜ後、ろ過水洗し風乾した。活性炭へのキレート試薬の吸着 (修飾) 量はキレート試薬添加量と母液および洗液中の残存量との差より求めた。このように調製したキレート試薬修飾活性炭および未処理活性炭の 0.2~2g を、銅イオン 50mg/l を含むワット浴 (pH4) 50ml に添加し 45°C, 2h 振とう後、活性炭をろ別し C_R を測定した。

キレート試薬修飾活性炭からのキレート試薬の溶出量は、ワット浴 (pH4) 50ml に修飾活性炭を 0.2~2g 添加し 45°C, 2h 振とう後、吸光度法により測定した。

3. 結果と考察

3-1 キレート試薬による銅イオンの選択除去

銅イオン 50mg/l を含むワット浴 (pH4) についてキレート試薬溶液により銅イオンの選択除去を行なった結果を図 1 に示した。いずれのキレート試薬とも銅イオンに対しキレート試薬をモル比が 3~4 となるように加えることにより C_R は 5mg/l 以下となり、特に MBT, SA の場合には C_R は 0.1mg/l 以下となった。[キレート試薬]/[Cu^{2+}] モル比が 1 および 2 における銅キレート沈殿の溶解度積 (K_s) = [Cu^{2+}][R]² を算出した結果、 $Cu(QA)_2$,

Fig. 1 Selective removal of trace copper (II) ion in Watts bath with chelating reagents.

$\text{Cu}(\text{CP})_2$, $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ および $\text{Cu}(\text{SA})_2$ でそれぞれ $1.0 \sim 1.4 \times 10^{-10}$, $1.3 \sim 1.9 \times 10^{-10}$, $6.5 \sim 8.4 \times 10^{-13}$ および $2.6 \sim 2.9 \times 10^{-12}$ となり $\text{Cu}(\text{MBT})_2$, $\text{Cu}(\text{SA})_2$ の K_s は他に比べて小さい値を示した。

図2に[キレート試薬]/ $[\text{Cu}^{2+}]$ モル比が4における銅イオン除去に及ぼすpHの影響を示した。いずれのキレート試薬ともpHが高いほど C_R が小さくなる傾向がみられ、工業的に使用されているワット浴のpH領域で効率よく銅イオンを選択除去することが可能である。

MBT, SAのワット浴(45°C)中における溶解度に及ぼすpHの影響を図3に示した。MBTの溶解度は、pHによりほとんど影響されることなく100mg/lの値を示した。SAはMBTに比べ溶解度が大きく、pHが高いほど溶解度は小さい値を示した。

難溶性のMBT, SAをワット浴中に分散させ、これに銅イオンを逐次添加した場合の C_R と溶存MBT, SA濃度の関係を図4に示した。MBTの溶存濃度は銅イオンの6~7回(各回 $1.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$)の添加まで60~100mg/lの値を示し、SAでは400~800mg/lとMBTに比

較して大きい値を示した。この間 C_R はいずれの場合にも0.5mg/l以下となった。MBT, SAの添加量が $2.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ であったことから、理論的には銅イオンの8回の添加でキレート試薬がほぼ消費されることになる。しかしながら図4に示した結果では、銅イオンの6~7回の添加により溶存キレート試薬濃度が低くなり同時に C_R が増大した。銅イオンの5~8回の添加時の銅キレート沈殿の K_s は、 $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ で $2.8 \sim 8.3 \times 10^{-13}$, $\text{Cu}(\text{SA})_2$ では $1.1 \sim 3.1 \times 10^{-10}$ となった。 $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ については図1より求めた K_s と近似がみられたが、 $\text{Cu}(\text{SA})_2$ については図1より求めた K_s に比べかなり大きい値を示した。これはSAの溶解平衡に達するまでの速度および銅キレート形成速度が遅く十分平衡に達していないためと考えられる。MBT, SAを固体で使用方法でも銅イオンの選択除去は可能であり、これらのキレート試薬は溶解度を自己調節しながら銅キレート沈殿の形成にほぼ完全に使用される。特にMBTでは溶解度が小さいため銅イオン除去後、溶存するMBTを活性炭により吸着除去する場合に活性炭処理の負荷が軽減されるものと

Fig. 2 Effect of pH on the selective removal of trace copper (II) ion in Watts bath with chelating reagents (chelating reagent/copper (II) ion molar ratio : 4.0).

Fig. 3 Effect of pH on the solubility of MBT and SA in Watts bath at 45°C.

	Residual copper (II) ion concentration	Dissolved MBT, SA concentration
MBT	○	●
SA	△	▲

Addition of MBT, SA ; $2.5 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ (MBT 4.181g/l, SA 3.429g/l) added at the beginning of experiment.

Addition of copper (II) ; $1.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ added every one hour.

Fig. 4 Continuous removal of copper(II) ion in Watts bath with the sparingly soluble chelating reagents.

考えられる。

3-2 ニッケル電析に及ぼすキレート試薬の影響

ニッケル電析に及ぼすキレート試薬の影響をハルセルテストにより調べた結果を図5に示した。使用したキレート試薬は、いずれもニッケル電析に悪影響を及ぼした。しかしながらこれらのキレート試薬はすべて活性炭による吸着除去が可能であり、キレート試薬を含むワット浴を活性炭処理した場合、正常な電析物が得られた。

3-3 活性炭へのキレート試薬の吸着平衡

使用したキレート試薬はワット浴中において、活性炭添加量あたりの吸着量と平衡濃度との間にフロイントリッヒ型の吸着等温式を示した。キレート試薬初濃度 C_0 (mg/l), 平衡濃度 C (mg/l), 吸着量 $C_0 - C$ (mg/l), 活性炭添加量 M (mg/l), 比例定数 k , 指数 $1/n$ とするとき(1)式が成立した。

$$(C_0 - C)/M = kC^{1/n} \dots \dots \dots (1)$$

測定した $C_0 - C$ を C に対して両対数グラフにプロットし図6の吸着等温線を得た。 C の単位濃度の縦軸の値から k が、また直線の勾配より $1/n$ が求まる。吸着等温線のレベル(k)が高く、 $1/n$ が0.1~0.5の範囲で勾配が小さいとき、この濃度範囲の全域で吸着が大きいと判断される。図6の結果より吸着等温線のレベルは $CP < QA < SA < MBT$ の順に高く吸着量が大きくなった。また直線の勾配は QA, MBT で0.2であったが、 CP, SA では0.3と若干大きい値を示した。

キレート試薬の活性炭への吸着特性を定量的に把握するため、図6の結果よりキレート試薬溶存濃度を100 mg/l から実質的にニッケル電析に悪影響を及ぼすことのない10mg/l (90%吸着除去) にするに必要な活性炭量 M_{90} (g/l) を(2)式により算出した。

$$M_{90} = (100 - 10)/K_m \dots \dots \dots (2)$$

K_m は吸着等温線においてキレート試薬平衡濃度が10 mg/l となったときの単位活性炭あたりのキレート試薬吸着量(mg/g)である。(2)式より各キレート試薬の M_{90} を算出した結果、 MBT, SA, QA および CP でそれぞれ0.7, 1.4, 3.0および4.0g/l となり、キレート試薬の種類により大きく異なることがわかった。一般に活性炭の表面性状は疎水性に富み溶質分子の疎水基が活性炭表面に配向するといわれており⁹⁾、本研究において水に難溶性の化合物ほど活性炭への吸着量が大きくなったことと関連しているものと考えられる。

3-4 キレート試薬修飾活性炭による銅イオンの選択除去

キレート試薬修飾活性炭および未処理活性炭によりワット浴中の銅イオンの選択除去を行なった結果を図7に示した。2-3に示した方法により活性炭1gあたりのキレート試薬の吸着量を求めた結果、いずれのキレート試

薬とも150~170mgであった。 MBT, CP 修飾活性炭および未処理活性炭では、銅イオン除去率が極めて低く実質的に銅イオンを除去することはできなかった。 SA, QA

H.C.D	L.C.D	Bath
(1)		Fundamental bath
(2)		QA 1×10^{-3} mol/l
(3)		CP 1×10^{-3} mol/l
(4)		MBT(saturated)
(5)		SA(saturated)
(6)		Bath (2)~(5), treated with activated carbon

□ Bright, ▨ Mat, ▩ Brittle,
■ Burnt, ▤ No-deposit

Fundamental bath

NiSO_4 0.9mol/l, NiCl_2 0.2mol/l, H_3BO_3 0.5mol/l
1, 3, 6 TNS 5g/l, 1, 4 BD 0.02g/l, pH4.0

Operating conditions

267ml Hull cell, 3A 5min, 45°C, Air agitation

Fig. 5 Effect of chelating reagents on the appearance of Hull Cell panels.

Fig. 6 Adsorption isotherms for chelating reagents on activated carbon in Watts bath at 45°C.

Modified activated carbon : (○)QA-AC,
(●)CP-AC, (△)MBT-AC, (□)SA-AC,
Untreated activated carbon (×).

Fig. 7 Selective removal of trace copper (II) ion in Watts bath by activated carbon modified with various chelating reagents.

修飾活性炭の場合、単位活性炭あたりのキレート試薬の保持量を考慮すれば、図1に示したキレート試薬を溶液として添加した場合に比べてキレート試薬の利用効率が悪いが、銅イオンの除去が可能であった。

MBT, CP 修飾活性炭において銅イオン除去率が極めて低く未処理活性炭と同程度であったのは、活性炭への吸着においてこれらのキレート試薬の配位子(QA, SAはO, N 配位, CP は O, O 配位, MBT については S, S 配位か S, N 配位が明らかでない¹⁰⁾)が関与したためか、あるいは試薬自体の安定性(特に CP は不安定であり空气中においても容易に酸化されてニトロベンゼン等に変化する¹¹⁾)に関係しているものと考えられる。

図8に SA, QA 修飾活性炭からのワット浴中への SA, QA の溶出量を吸光光度法により測定した結果を示した。難溶性の SA により修飾した活性炭からの SA の溶出量は小さく、ハルセルテストの結果よりこの程度の SA 濃度ではニッケル電析に何ら影響のないことがわかった。

4. ま と め

ニッケルめっき液中の微量銅イオンをキレート試薬およびキレート試薬修飾活性炭により選択除去する方法について検討した結果を得た。

1) 使用したキレート試薬は水溶液またはエチルアルコール溶液として添加することにより銅イオンを選択除去することができ、特に MBT, SA では形成された銅キレート沈殿の溶解度が小さく、残存銅イオン濃度は 0.1 mg/l 以下となった。またワット浴に難溶性の MBT, SA を固体で添加し、その溶解平衡による供給量の自己調節作用を利用する方法でも銅イオン除去が可能であった。

2) 使用したキレート試薬は、いずれもニッケル電析に悪影響を及ぼすため銅イオン除去後、溶存するキレート試薬を活性炭により吸着除去する必要がある。キレ-

ート試薬の溶存濃度を 100mg/l から実質的にニッケル電析に悪影響を及ぼすことのない 10mg/l (90%吸着除去)にするに必要な活性炭量は、MBT, SA, QA および CP でそれぞれ 0.7, 1.4, 3.0 および 4.0g/l であった。キレート試薬により銅イオン除去を行う場合、残存銅イオン濃度が低く、単位活性炭あたりの吸着量が大きく、安価な MBT が有利である。

3) キレート試薬修飾活性炭として使用する場合、SA を共吸着質とすることによりワット浴中への溶出量も少なく、ニッケル電析に悪影響を及ぼすことなく微量銅イオンの選択除去が可能であった。SA 修飾活性炭をろ過機等に充てんしめっき液を循環させることにより、二次的な活性炭処理を行うことなく銅イオンの選択除去ができるものと考えられる。

本研究の一部は兵庫県科学技術振興財団の助成金により行なった。研究の遂行上絶大な御協力を頂いた高谷雅子、永井忍氏に感謝する。

(1981—5—29 受理)

(昭和55年5月、本協会第61回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 川崎元雄; めっき浴中の不純物の影響とその除去法, 実務表面技術, No. 274, 554 (1976)
- 2) J.F. Dingman, jr., K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia; Concentration of Heavy Metals by Complexation on Dithiocarbamate Resins, *Anal. Chem.*, **46**, 774 (1974)
- 3) 小辻奎也, 林滋彦, 村田恵子, 谷昌子; キレート剤としての粉末状ヒドロキسامセルロースの作成とその性質, 分化, **24**, 646 (1975)
- 4) E.A. Sigworth, S.B. Smith; Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon, *J. Ammer. Water Works Assoc.*, **64**, 386 (1972)
- 5) E. Jackwerth, J. Lohmar, G. Witter; Über die Verwendung von Aktivkohle zur Anreicherung von Spurenelementen mit nachfolgender Bestimmung durch Atomabsorptions-Spektrometrie, *Z. Anal. Chem.*, **266**, 1 (1973)
- 6) B.M. Vanderborght, R.E. Van Grieken; Enrichment of Trace Metals in Water by Adsorption Activated Carbon, *Anal. Chem.*, **49**, 311 (1977)
- 7) 松枝隆彦, 森本昌宏; オキシシン処理活性炭による金属イオンの吸着挙動, 分化, **27**, 312 (1978)
- 8) J.F. Flagg; Chemical Analysis Vol. 4 Organic Reagents, p. 95 (1948, Interscience Publishers)
- 9) J.W. Hassler 著, 織田孝, 江口良友訳; 活性炭 p. 194 (1978, 共立)
- 10) G. Spacu, M. Kuraš; Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle, *Z. Anal. Chem.*, **102**, 24 (1935)
- 11) J.F. Flagg; Chemical Analysis Vol. 4 Organic Reagents, p. 133 (1948, Interscience Publishers)

Fig. 8 Desorption of QA and SA from the modified activated carbon in Watts bath.