

Application Bulletin

関連 :

電気めっき産業、金属

A 10

スズめっき浴の電位差分析

概要

酸性およびアルカリ性スズめっき浴の分析のための電位差滴定法を紹介します。

以下の分析法について説明します：

スズ(II) / スズ(IV) / 総スズ、遊離フッ化ホウ酸または遊離硫酸、酸性スズ浴中の塩化物、アルカリ性スズ浴中の遊離水酸化物および炭酸塩。

装置とアクセサリー

- Titrino または Titrando と Dosino あるいは Dosimat
- マグネット式スイングアウトスター
- 交換ユニット(s)
- Pt ティトロード 6.0431.100 と 電極ケーブル 6.2104.020
- 複合型 pH ガラス電極 6.0255.100
- Ag ティトロードと Ag₂S コート電極 6.0430.100

試薬

個別の分析で説明されています。

1. ヨウ素滴定法によるスズの定量

この分析の精度を高めるために、10.0 mLのバスサンプルを100 mLのメスフラスコにピペットで入れ、蒸留水で目盛りまで満たし、よく混合する。

試薬：

- $c(\text{ヨウ素溶液}) = 0.05 \text{ mol/L}$
- $w(\text{HCl}) = 36\%$
- 鉄粉.

1.1. スズ(II)

ビーカー内の希釀サンプル10.0 mL (元の浴1 mLに相当) にHCl 15 mLと蒸留水50 mLを加え、Ptティトロードに対してc (ヨウ素溶液) = 0.05 mol/Lで滴定します。

1.2. スズ(IV)と全スズ

スズ含有量に応じて、希釀した試料10.0~50.0 mL (元の溶液1~5 mL) を広口三角フラスコにピペットで取り、塩酸50 mLを加える。よく攪拌しながら、鉄粉約1gを少量ずつ加え、反応が収まつたら、鉄粉が完全に溶解するまで加温する。直ちに冷却し、ヨウ素溶液 (C) = 0.05 mol/LでPtティトロードを用いて滴定する。

計算：

$$1 \text{ mL } c(\text{ヨウ素溶液}) = 0.05 \text{ mol/L} = 5.9345 \text{ mg Sn}$$

$$\text{g/L Sn} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$$

C00 = サンプルサイズ (mL)

C01 = 5.9345

図：

pa 751 GPD Titrino date 2000-06-05 MET U parameters >titration parameters V step dos.rate signal drift equilibr.time start V: pause dos.element: meas.input: temperature	05268 time 10:26 AB90 Sn. 0.10 ml max. ml/min 30 mV/min 32 s OFF 0 s internal D0 1 25.0 ° C	>stop conditions stop V: stop V stop U stop EP filling rate >statistics status: >evaluation EPC EPrecognition: fix EP1 at U pK/HNP: >preselections req.ident: req.smpl size: activatepulse:-----	abs. 6 ml OFF mV 9 max.ml/min OFF 30 mV greatest OFFmV OFF OF F OF F OF F
--	--	---	--

図1：パラメータレポート Titrino、ヨウ素滴定法によるスズ測定

```
'fr
751 GPD Titrino          05268  751.0011
date 2000-06-05    time 10:26      4
U(init)          391 mV MET U    AB90 Sn.
smpl size        1.0 ml      id#1  Sn(II)
EP1              3.030 ml          290 mV
Sn               17.98 g/l
stop V reached
```

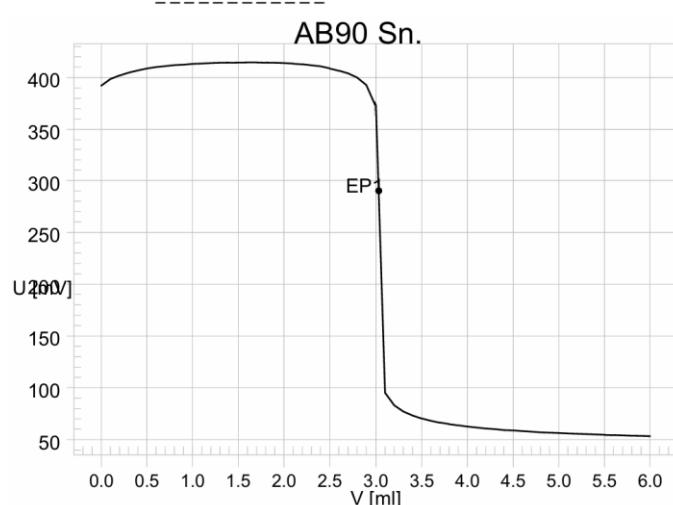


図2：滴定曲線ヨウ素滴定法によるスズ定量

2. 遊離フルオロホウ酸または遊離硫酸

試薬：

- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- 硫酸ナトリウム

分析：

ビーカーに10.0 mLの浴サンプルを入れ、蒸留水で約50 mLに希釈する。攪拌しながらNa₂SO₄約5gを溶解し、その後、くし形pHガラス電極を用いて $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ で滴定する。pHが約3.2の平坦な電位上昇を評価する。

計算：

$$1 \text{ mL } c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L} = 87.81 \text{ mgのHBF}_4 \text{ または } 49.037 \text{ mgのH}_2\text{SO}_4$$

$$\text{g/L HBF}_4 = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} \times \text{C02} / \text{C00}$$

$$\text{C00} = \text{サンプルサイズ (mL)} \text{ 元のサンプル (10)}$$

$$\text{C01} = 87.81$$

$$\text{C02} = 49.037$$

図：

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-06-06    time 08:23   3
pH(init)      1.82    DET pH  AB90 SO4
smpl size      5.0 ml
EP1+          9.932 ml      3.33
H2SO4          97.41 g/l
#EP's not corresponding
stop V reached
-----
```

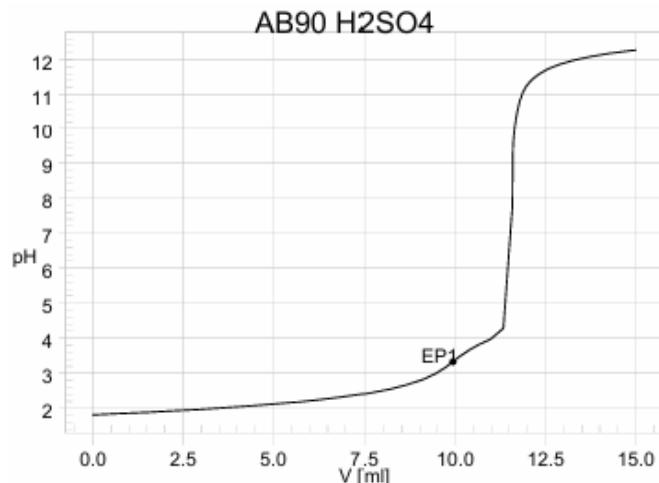


図3：遊離硫酸の滴定曲線

3. 酸性スズ浴中の塩化物測定

試薬：

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $\nu(\text{HNO}_3) = 65\%$

分析：

5.0 mLの浴溶液をビーカーにピペットで取り、蒸留水で約50 mLに希釀します。2 mLの硝酸を加え、銀ティトロード (Ag_2S コーティング) に対して $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定します。

計算：

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} = 3.5453 \text{ mg}$ の塩化物

$\text{g/L Chloride} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

$\text{C00} = \text{サンプル量 (mL)} \quad (5)$

$\text{C01} = 3.5453$

図：

```
'fr
751 GPD Titrino          05268    751.0011
date 2000-06-06    time 09:02      5
U(init)      236 mV DET U    AB90 Cl
EP1          3.473 ml        97 mV
Chlorid      12.31 g/l
stop V reached
=====
```

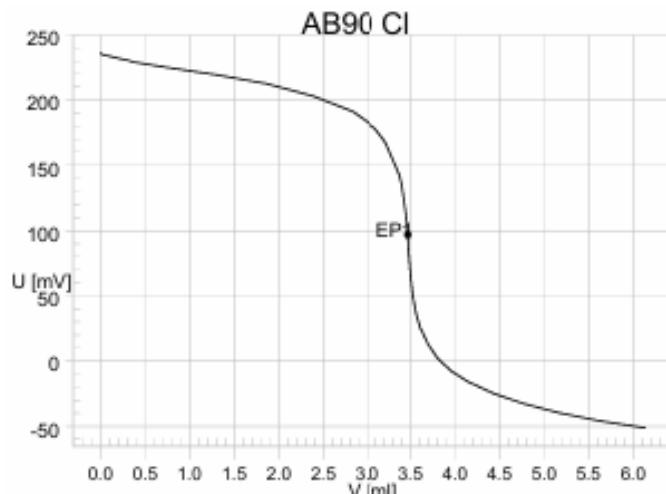


図4： 塩化物測定の滴定曲線

4. アルカリ浴中の遊離水酸化物および炭酸塩

試薬：

- $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- $\nu(\text{BaCl}_2) = 25\%$

分析：

広口三角フラスコに10.0 mLの浴試料を入れ、50 mLのBaCl₂を加え、短時間煮沸する。放冷後、まだ温かい溶液を複合pHガラス電極で $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ でゆっくりと滴定する。

計算：

2つのエンドポイントが得られます。EP1までの消費量はNaOH、EP1とEP2の間はスズ、EP2とEP3の間は炭酸塩に相当します。

1 mL $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} = 40.0 \text{ mg}$ のNaOHまたは106.0 mgのNa₂CO₃

$\text{g/L NaOH} = \text{EP1} \times \text{C01} / \text{C00}$

$\text{g/L Na}_2\text{CO}_3 = (\text{EP3} - \text{EP2}) \times \text{C02} / \text{C00}$

C00 = サンプルサイズ (mL) 元のサンプル (10)

C01 = 40

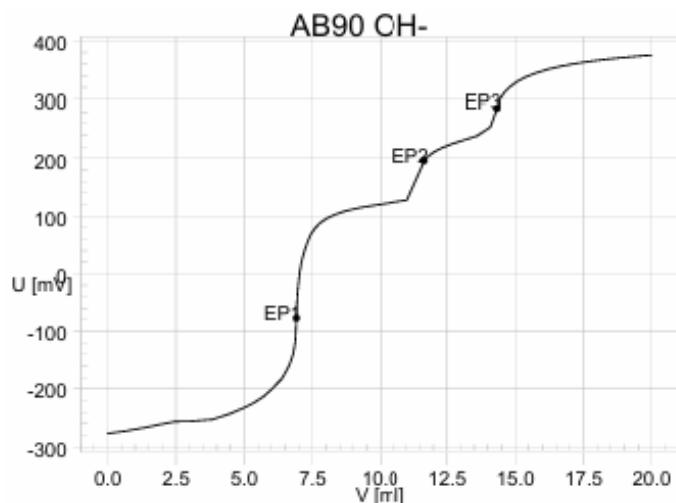
C02 = 106

図：

pa 751 GPD Titrino date 2000-06-06 DET U parameters >titration parameters meas.pt.density min.incr. dos.rate signal drift equilibr.time start V: pause dos.element: meas.input: temperature	05268 time 10:43 AB90 OH- 4 10.0 μ l max. ml/min 25 mV/min 34 s OFF 0 s internal D0 1 25.0 $^{\circ}$ C	>stop conditions stop V: stop V stop U stop EP filling rate >statistics status: >evaluation EPC EPrecognition: fix EP1 at U pK/HNP: >preselections req.ident: req.smpl size: activate pulse:-----	stop abs. 20ml OFF mV 9 max.ml/min OFF OFF 5 all OFF mV OFF OF F OF F OF F
--	---	---	---

図5：パラメータレポート Titrino、遊離 NaOH および炭酸塩

```
'fr
751 GPD Titrino      05268  751.0011
date 2000-06-06    time 10:43   6
U(init)      -277 mV DET U    AB90 OH-
smpl size    10.0 ml
EP1          6.911 ml      -77 mV
EP2          11.657 ml      196 mV
EP3          14.329 ml      286 mV
NaOH         27.64 g/l
Na2CO3        28.32 g/l
stop V reached
```


図6：滴定曲線 NaOH / (Sn) / Na2CO3

筆者

- Metrohm Ti Application Note No. T-5, T-21, T-23
- Wild,P.W.

Moderne Analysen für die Galvanik

Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1972

- Jelinek,T.W.

Prozessbegleitende Analytik in der Galvanotechnik

Eugen G. Leuze Verlag, D-88348 Saulgau/Württ. 1999

ISBN 3-87-480-135-7