

Application Bulletin

関連： 金属、電気めっき

A 10

陽極酸化浴の電位差分析

概要

この技術資料では、硫酸およびクロム酸陽極酸化浴の検査のための電位差滴定法について解説します。主成分であるアルミニウム、硫酸、クロム酸に加え、塩化物、シュウ酸、硫酸塩も測定します。

装置

- 702 SET/MET Titrino, 716 DMS Titrino, 736 GP Titrino, 751 GPD Titrino or 785 DMP Titrino or 726 or 796 Titroprocessor with 700 Dosino or 685 Dosimat

- 2.728.0040 マグネチックスターラー

必要な付属品は各項目の下に記載されています。

1. 硫酸陽極酸化浴

アクセサリ

- 6.3014.223 交換ユニット（水酸化ナトリウム溶液用、ポリエチレン製試薬ボトル6.1608.040と併用可能）
- 6.0222.100 複合LL pHガラス電極と6.2104.020電極ケーブル
- 6.0430.100 Ag₂Sコーティング付きAgティトロード
- 6.0431.100 Pt ティトロード

試薬

- 滴定液：水酸化ナトリウム溶液、 $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- 滴定液：硝酸銀溶液、 $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- 滴定液：過マンガン酸カリウム溶液 $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$ (0.1 N)
- 硫酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$
- 硫酸マンガン(II)一水和物 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p.a.

分析**a) 硫酸とアルミニウムの定量**

ガラスビーカーに約50 mLの蒸留水を入れ、陽極酸化浴サンプル2.0 mLを加える。複合pHガラス電極を用いて、 $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ で第二当量点を少し超えたところで滴定する。

計算

最初の当量点は H_2SO_4 含有量に対応し、2番目と最初の当量点の差は Al_3^+ 含有量に対応します。

1 mLの $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ は49.04 mgの H_2SO_4 または8.994 mgの Al_3 に相当する。

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\% \text{Al}^{3+} = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = 最初のEPに達するまでの滴定量 (mL)

EP2 = 2番目のEPに達するまでの滴定量 (mL)

C00 = 2.0 (サンプル量 (mL))

C01 = 49.04

C02 = 8.994

C03 = 0.1 (%への変換係数)

b) 塩化物の測定

陽極酸化浴サンプル50.0 mLを約50 mLの蒸留水で希釈し、 Ag_2S コーティングを施したAgティトロードを用いて $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定する。

計算

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ は 3.545 mg Cl^- に相当する。

$$\% \text{Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = 滴定量 (mL)

C00 = 50.0 (サンプル量 (mL))

C01 = 3.545

C02 = 0.1 (%への変換係数)

c) シュウ酸の定量

陽極酸化浴サンプル50.0 mLをガラスビーカーにピペットで取り、10 mLの $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ と約0.5 gの $\text{MnSO}_4 * \text{H}_2\text{O}$ を加え、Ptテイトロードを使用して $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$ で滴定します。

計算

1 mL $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$ は 4.502 mg のシュウ酸に相当する。

$$\% \text{シュウ酸} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = 滴定量 (mL)

C00 = 50.0 (サンプル量 (mL))

C01 = 4.502

C02 = 0.1 (%への変換係数)

2. クロム酸陽極酸化浴**アクセサリ**

- 6.3014.223 交換ユニット
 - 6.0431.100 Pt Titrode with 6.2104.020 電極ケーブル
 - 6.0430.100 Ag Titrode with Ag_2S coating
 - 6.1248.050 W electrode rod with 6.1241.030 electrode shaft and 6.2114.000 電極ケーブル および 6.1248.000 Pt electrode rod with 6.1241.030 electrode shaft および 6.2106.020 電極ケーブル
-

試薬

- 滴定液：チオ硫酸ナトリウム溶液、 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- 硫酸、 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$
- ヨウ化カリウム
- エタノール
- 滴定液：硝酸銀溶液、 $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$
- 塩化バリウム溶液、 $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$: 12.214 gの $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ を
 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ に溶解し1 Lとする。
- 滴定液： $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$:
エチレングリコールビス (2-アミノエチル) テトラ酢酸19.02gを250mLの
 $C(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ に溶解し、冷却後、蒸留水で1Lとする。
- pH 緩衝液 = 10.5:
10gの NH_4Cl と60mLの $w(\text{NH}_3) = 25\%$ を蒸留水に溶解し、1Lとする。
- 強酸性陽イオン交換体 (例: Dowex 50)

分析

a) クロム酸の定量

陽極酸化浴サンプル10.0 mLを100 mL容量フラスコに分取し、標線まで蒸留水で満たし、よく混合する。この希釈液2.0 mL (元のサンプルの0.2 mLに相当) をガラスビーカーに分取し、蒸留水40 mL、 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ 1 mL、ヨウ化カリウム約1 gを加え、Ptテイトロードを用いて $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定する。

計算

1 mL $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ は3.333 mg CrO_3 に相当する。

$$\% \text{CrO}_3 = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = 滴定液消費量 (mL)

C00 = 0.2 (使用したサンプル量 (mL))

C01 = 3.333

C02 = 0.1 (%への変換係数)

b) 塩化物の測定

陽極酸化浴サンプル5.0 mLをガラスビーカーにピペットで分取する。蒸留水20mL、エタノール20 mL、96%硫酸1 mLを加え、5分間煮沸して存在する六価クロムをすべて三価クロムに還元する (ドラフトチャンバーを使用)。冷却後、 Ag_2S コーティングを施したAgテイトロードを用いて硝酸銀 ($c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$) で

滴定する。

計算

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ は 0.355 mg Cl^- または 0.5844 mg NaCl に相当する。

$$\text{mg/L Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\text{mg/L NaCl} = \text{EP1} * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$$

EP1 = 滴定量 (mL)

C00 = 5.0 (サンプル量 (mL))

C01 = 0.355

C02 = 0.5844

C03 = mL/L への変換係数

c) 硫酸塩の測定

陽極酸化浴のサンプル 1.0 mL をガラスビーカーにピペットで採取する。蒸留水 20 mL、エタノール 20 mL、濃塩酸 1 mL を加え、5 分間煮沸して、存在するすべての六価クロムを三価クロムに還元する（ドラフトチャンバーを使用）。冷却後、陽イオン交換カラムを通して 100 mL メスフラスコに移し、蒸留水で十分に洗浄した後、標線まで満たして混合する。

調製した溶液 20～50 mL（元のサンプル 0.2～0.5 mL に相当）をガラスビーカーにピペットで取り、5.00 mL の $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ を加え、攪拌しながら 3 分間反応させます。その後、 $\text{pH} = 10.5$ の緩衝液 10 mL を加え、W および Pt 電極（MET モード）を用いて、過剰の Ba^{2+} を $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ で滴定します。

計算

1 mL $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ は $4.803 \text{ mg SO}_4^{2-}$ または $4.904 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$ に相当する。

$$\text{g/L SO}_4^{2-} = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{g/L H}_2\text{SO}_4 = (\text{C30} - \text{EP1}) * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = 滴定量 (mL)

C00 = 0.2 0.5 (使用したサンプル量 (mL))

C01 = 4.803

C02 = 4.904

C30 = 5.00 [添加した $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ (mL)]

参考文献

- Metrohm Application Bulletin No. 130
Chloride titrations with potentiometric indication
Metrohm Ltd., Herisau.
- Metrohm Application Bulletin No. 140
Analytical determination of sulfate Metrohm Ltd., Herisau.
- P. W. Wild
Moderne Analysen für die Galvanotechnik
Eugen Leuze Verlag, Saulgau, 1972.



```

'fr
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user                 th
date 2000-02-07      time 16:32      5
card label:          785
U(init)              322 mV MET U      AB89 a
smpl size            2.00 ml
EP1                  4.203 ml          222 mV
EP2                  6.995 ml          19 mV
EP3                  8.684 ml          -218 mV
H2SO4                10.31 %
Al                   1.26 %
stop V reached
=====
  
```

AB89 a

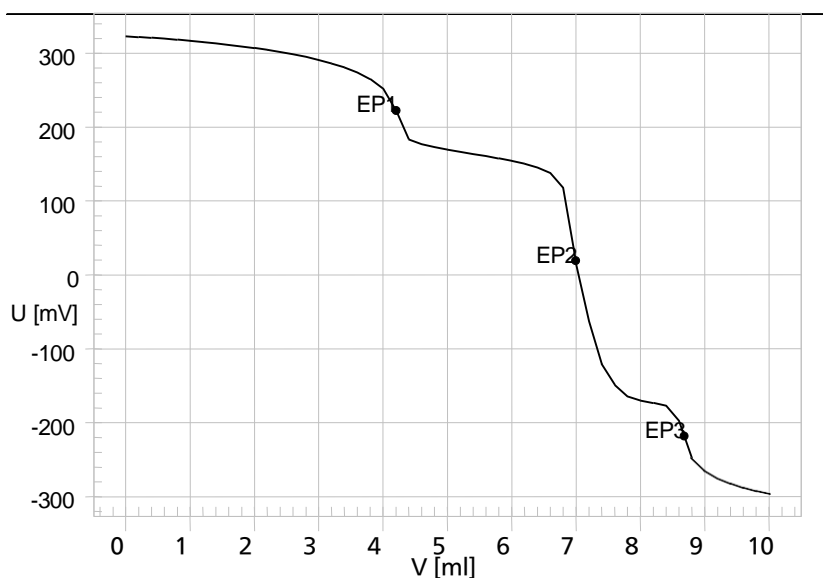


図 1： 陽極酸化浴中の硫酸とアルミニウムの定量のための結果ブロックと滴定曲線。

```
'pa
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                th
date 2000-02-08      time 09:29      6
MET U              AB89 c
parameters
>titration parameters
  V step            0.1 ml
  dos.rate          max. ml/min
  signal drift      40 mV/min
  equilibr.time     28 s
  start V:          OFF
  pause            30 s
  meas.input:       1
  temperature       25.0 °C
>stop conditions
  stop V:           abs.
  stop V            3 ml
  stop U            OFF mV
  stop EP           9
  filling rate      max. ml/min
>statistics
  status:           OFF
>evaluation
  EPC               30 mV
  EP recognition:   greatest
  fix EP1 at U      OFF mV
  pK/HNP:           OFF
>preselections
  req.ident:        OFF
  req.smpl size:    OFF
  limit smpl size:  OFF
  activate pulse:   OFF
=====
```

図2: シュウ酸の測定のためのパラメータ設定

```
'fr
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                th
date 2000-02-08      time 09:29      6
card label:         785
U(init)             -134 mV MET U      AB89 c
smpl size            50.0 ml
EP1                  1.762 ml          -563 mV
Oxalic a             0.0159 %
stop V reached
=====
```

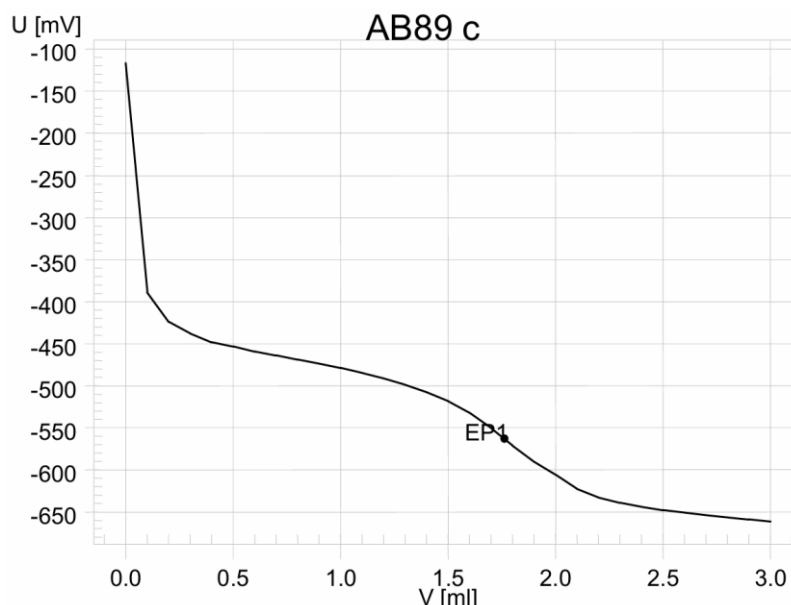


図3: 陽極酸化浴中のシュウ酸の定量のための滴定曲線。

```

'pa
785 DMP Titrino      02287   785.0010
user                th
date 2000-02-08      time 11:46      13
MET U               AB89 A
parameters
>titration parameters
  V step              0.1 ml
  dos.rate            max. ml/min
  signal drift        30 mV/min
  equilibr.time       32 s
  start V:            OFF
  pause               0 s
  meas.input:         1
  temperature         25.0 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V              11 ml
  stop U              OFF mV
  stop EP             9
  filling rate        max. ml/min
>statistics
  status:             OFF
>evaluation
  EPC                 30 mV
  EP recognition:     greatest
  fix EP1 at U        OFF mV
  pK/HNP:             OFF
>preselections
  req.ident:          OFF
  req.smpl size:      OFF
  limit smpl size:    OFF
  activate pulse:     OFF
=====

```

図4: クロム酸の測定のためのパラメータ設定。

```

'fr
785 DMP Titrino      02287   785.0010
user                th
date 2000-02-08      time 11:46      13
card label:         785
U(init)             9 mV MET U      AB89 A
smpl size           0.20 ml
EP1                 8.883 ml        159 mV
CrO3                14.80 %
stop V reached
=====

```

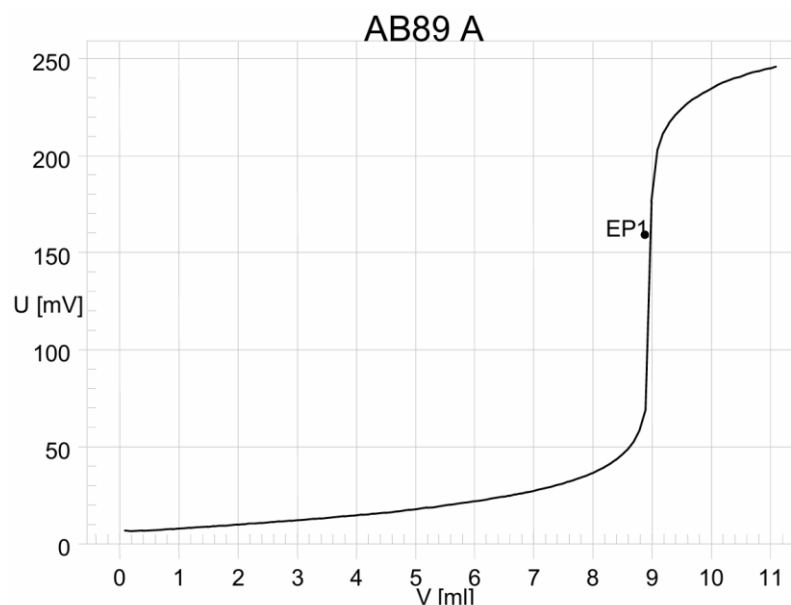


図5: 陽極酸化浴中のクロム酸の滴定曲線。


```
'pa
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                 th
date 2000-02-09      time 14:29      7
MET U                AB89 C
parameters
>titration parameters
  V step              0.05 ml
  dos.rate            max. ml/min
  signal drift        50 mV/min
  equilibr.time       26 s
  start V:            OFF
  pause               30 s
  meas.input:         1
  temperature         25.0 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V              6 ml
  stop U              OFF mV
  stop EP             9
  filling rate        max. ml/min
>statistics
  status:             OFF
>evaluation
  EPC                 10 mV
  EP recognition:     greatest
  fix EP1 at U        OFF mV
  pK/HNP:             OFF
>preselections
  req.ident:          OFF
  req.smpl size:      OFF
  limit smpl size:    OFF
  activate pulse:     OFF
=====
```

図6： 硫酸塩の測定のためのパラメータ設定.

```
'fr
785 DMP Titrino      02287  785.0010
user                 th
date 2000-02-09      time 14:29      7
card label:         785
U(init)             380 mV MET U      AB89 C
smpl size            0.2 ml
EP1                  4.846 ml          397 mV
SO4 2-               9.99 g/l
H2SO4                10.20 g/l
stop V reached
=====
```

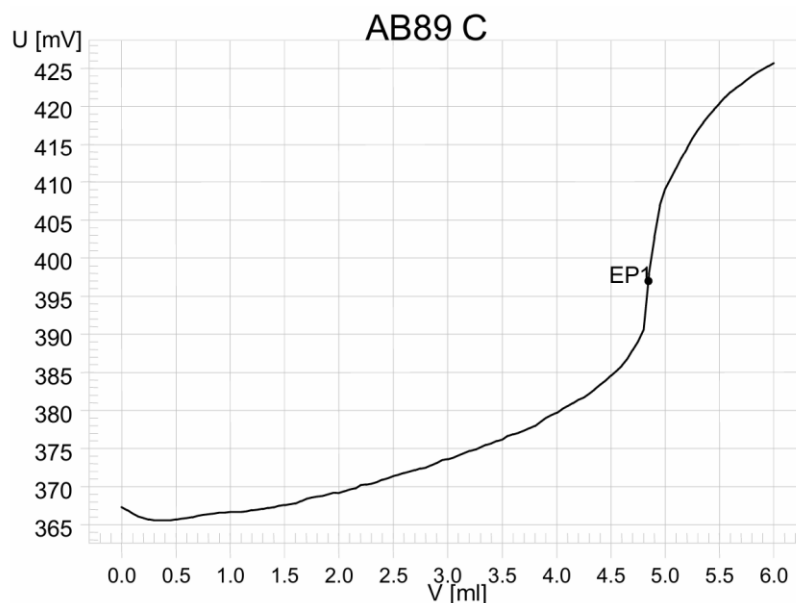


図7： 陽極酸化浴中の硫酸塩の滴定曲線