

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

- Titrino または Titrande と Dosino あるいは Dosimat
- マグネット式スイングアウトスターラー
- 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:

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

1.1. スズ(II)

ビーカー内の希釈サンプル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テイトロードに対して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、希釈した試料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、反応が収まったら、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テイトロードを用いて滴定する。

計算:

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

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

C00 = サンプルサイズ (mL)

C01 = 5.9345

図:

<pre> pa 751 GPD Titrino 05268 751.0011 date 2000-06-05 time 10:26 4 MET U AB90 Sn. parameters >titration parameters V step 0.10 ml dos.rate max. ml/min signal drift 30 mV/min equilibr.time 32 s start V: OFF pause 0 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0° C </pre>	<pre> >stop conditions stop abs. V: 6 ml stop V stop OFF mV U stop EP 9 filling rate max. ml/min >statistics status: OFF >evaluation EPC 30 mV greatest EPreognition: fix OFF mV EP1 at U pK/HNP: OFF >preselections req.ident: req.smpl OF size: activate pulse:----- F OF F OF F </pre>
--	---

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.
smp1 size              1.0 ml   id#1   Sn(II)
EP1                    3.030 ml  290 mV
Sn                     17.98 g/l
stop V reached
```

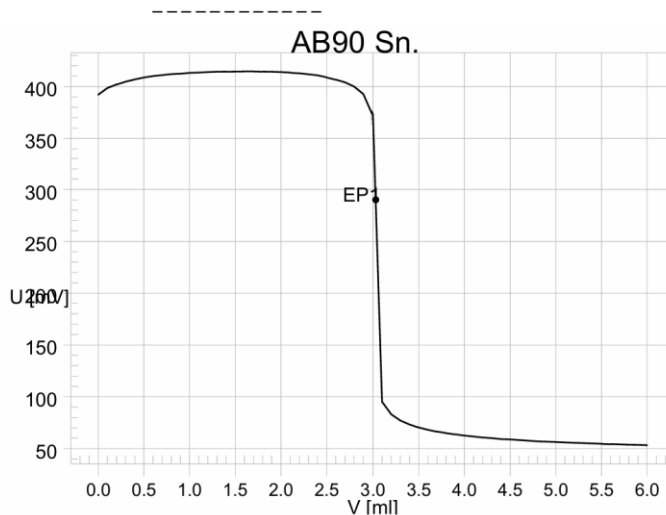


図2： 滴定曲線ヨウ素滴定法によるスズ定量

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 Na_2SO_4 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 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L} = 87.81 \text{ mg}$ の HBF_4 または 49.037 mg の H_2SO_4

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

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

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

$\text{C01} = 87.81$

$\text{C02} = 49.037$

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
-----
```

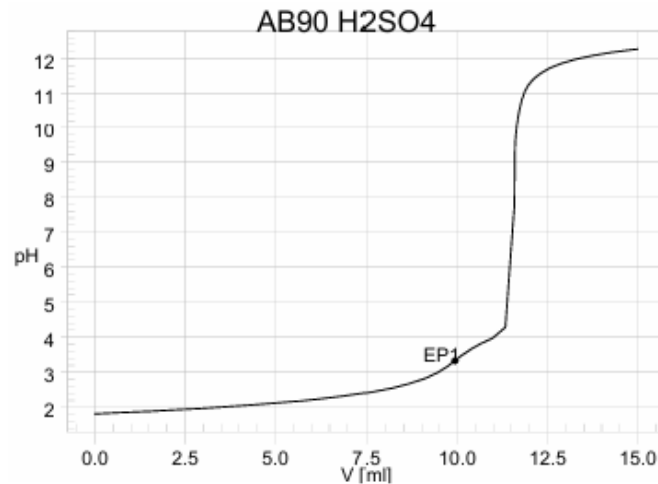


図3：遊離硫酸の滴定曲線

3. 酸性スズ浴中の塩化物測定

試薬：

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

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に希釈します。
2 mLの硝酸を加え、銀テイトロード（ 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
=====
```

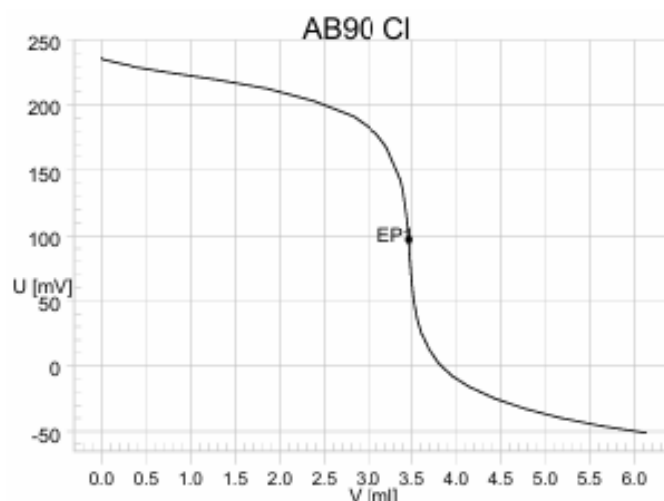


図4：塩化物測定のための滴定曲線

4. アルカリ浴中の遊離水酸化物および炭酸塩

試薬：

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

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5:

<pre>'pa 751 GPD Titrino 05268 751.0011 date 2000-06-06 time 10:43 6 DET U AB90 OH- parameters >titration parameters meas.pt.density 4 min.incr. 10.0 µl dos.rate max. ml/min signal drift 25 mV/min equilibr.time 34 s start V: OFF pause 0 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0 ° C</pre>	<pre>>stop conditions stop abs. V: 20ml stop V stop OFF mV U stop EP 9 filling rate max.ml/min >statistics status: OFF >evaluation EPC 5 EPrecognition: fix all OFF EP1 at U pK/HNP: mV OFF >preselections req.ident: req.smpl OF size: activate pulse:----- F OF F OF F</pre>
---	--

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
```

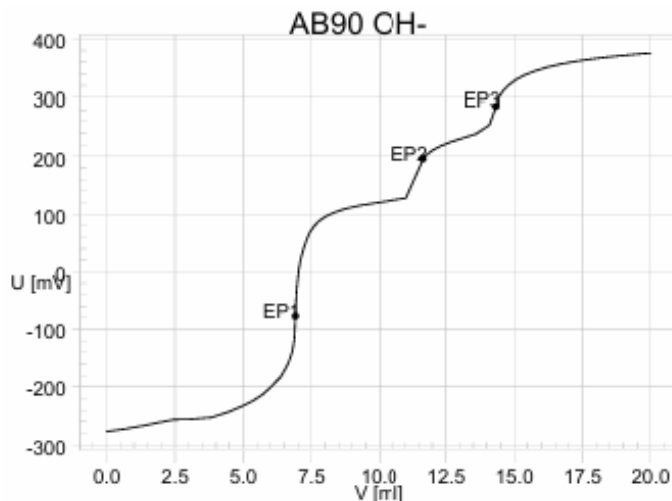


図6：滴定曲線 NaOH / (Sn) / Na2CO3

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