

Application Bulletin

関連:

金属、電気めっき業界

AC 10

カドミウムめっき浴の滴定分析

概要

このアプリケーションでは、カドミウム、遊離水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、および総シアン化物の滴定法について解説します。遊離シアン化物は、総シアン化物とカドミウム含有量から算出できます。

装置、アクセサリー

- TitrinoまたはTitrando (DosinoまたはDosimat付き)
- マグネティックスイングアウトスター
- 交換ユニット
- 光度計 (610 nm) またはCu ISE 6.0431.140 (Ag/AgCl参照電極 6.0726.107 (KCl 3 mol/L) および電極ケーブル 6.2106.020)
- 複合pHガラス電極 6.0255.100 (電極ケーブル 6.2104.020付き)
- Ag₂SコーティングAgティトロード 6.0430.100

試薬

これらについては、個々の分析で説明します。

1. カドミウムの定量

1.1. 光度滴定法（光度計）

試薬:

- 塩化ナトリウム (Na_2EDTA) = 0.1 mol/L
- ホルムアルデヒド (w) = 30%
- 緩衝液 $pH=10$:

$w(\text{NH}_3) = 25\% 114 \text{ mL}$ と塩化アンモニウム (NH_4Cl) 14 g を蒸留水に溶解し、200 mL まで満たす。

- 呈色指示薬:

エリオクロムブラックTとビタミンCをそれぞれ 100 mg ずつ蒸留水に溶解し、100 mL まで満たす。

- 塩化カリウム (KCN) = 6.5% $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$

分析:

ビーカーに約50mgのCdを含む $1.0 \times 2.0\text{mL}$ のめっき浴サンプルを入れ、KCN 1mL、蒸留水約80mL、pH = 10の緩衝液20mL、および呈色指示薬0.25mLを加える。ホルムアルデヒド4mLをゆっくりと加え、攪拌しながら1分間反応させる（シアノ錯体からCdを遊離させるため）。最後に、分光光度計を用いてc(Na₂EDTA) = 0.1 mol/Lで滴定する。

計算:

$$1\text{ mL } c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = 11.241 \text{ mg}$$

$$\text{Cd(g/L)} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{C00} = \text{サンプル量(mL)}$$

$$\text{C01} = 11.241$$

測定例:

'pa 751 GPD Titrino 05268 751.0011 date 2000-05-30 time 16:01 5 MET U AB93 Cd 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 60 s dos.element: internal D0 meas.input: 1 temperature 25.0 °C	>stop conditions stop V: abs. stop V 10 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 activate pulse: OFF =====
---	---

図1 Cd測定のためのパラメーター

```
'fr  
751 GPD Titrino            05268    751.0011  
date 2000-05-30    time 16:01        5  
U(init)                325 mV MET U    AB93 Cd  
smpl size              2.0 ml  
EP1                    7.308 ml        316 mV  
Cadmium                41.07 g/l  
stop V reached  
=====
```

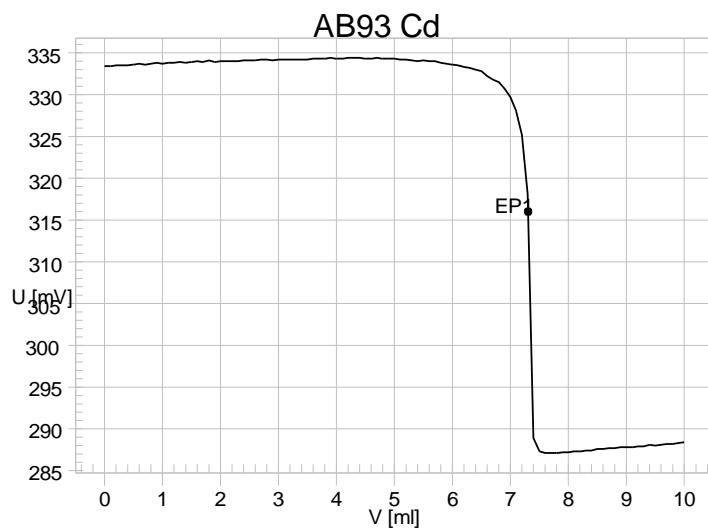


図2 光度滴定法によるCd滴定曲線

1.2. 電位差滴定法 (Cu ISE)

試薬:

- $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}, c = 0.1 \text{ mol/L}$ (Merck No. 105217)
- 緩衝液 $\text{pH} = 10$ (1.1参照)
- $w(\text{HNO}_3) = 65\%$

分析:

有毒なHCNが放出されます。ドラフトチャンバー内で作業してください!!!

5.0 mLのめっき浴サンプルをケルダールフラスコに入れ、約10 mLの蒸留水を加えます。前後に傾けながら、溶液が明らかに酸性になるまで HNO_3 を注意深く加えます。溶液をドラフトチャンバー内で加熱し、すべてのシアノ化物が分解され完全に除去されるまで加熱します。冷却後、溶液を蒸留水ですすぎ、50 mLのメスフラスコに移し、目盛りまで満たして混ぜます。

処理済みのサンプル溶液10.0~20.0 mL（元のめっき浴1~2 mLに相当）をビーカーにピペットで取り、蒸留水で約40 mLにします。 $\text{pH} = 10$ の緩衝液5 mLと $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ 1 mLを加え、攪拌しながら1分間反応させます。最後に、Cu ISEを使用して、滴定装置のMETモードで $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定します。

計算:

$$1 \text{ mL } c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L} = 11.241 \text{ mg Cd}$$

$$\text{Cd (g/L)} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

C00 = サンプル量(mL) (元のサンプル)

C01 = 11.241

測定例:

```
'fr
751 GPD Titrino          05268    751.0011
date 2000-05-31      time 09:38      2
U(init)           -67 mV MET U     AB93 Cd
smpl size        2.0 ml
EP1              7.438 ml          -110 mV
Cadmium         41.81 g/l
stop V reached
=====
```

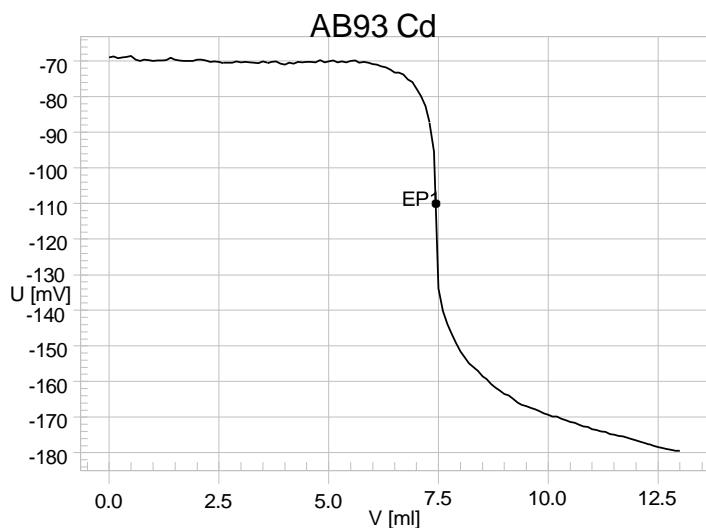


図3 電位差測定法によるCdの滴定曲線

2. 遊離水酸化ナトリウムおよび炭酸塩の定量

試薬:

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

分析:

ガラスビーカーに蒸留水約50 mLと浴サンプル2.0 mLを入れます。 BaCl_2 溶液5 mLを加えた後、pHガラス電極を用いて $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ で滴定し、第二終点の直後まで滴定します。

計算:

$$1 \text{ mL } c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} = 40.0 \text{ mg NaOH or } 106.0 \text{ mg}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ NaOH (g/L)} = EP1 * C01 / C00$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{g/L}) = (EP2 - EP1) * C02 / C00$$

$$C00 = \text{サンプル量(mL)} (2)$$

$$C01 = 40$$

$$C02 = 106$$

備考:

- 第二終点に達したら滴定を中止してください。有毒なHCNが遊離する可能性があります。必ずドラフトチャンバー内で作業してください。

測定例:

'pa 751 GPD Titrino date 2000-05-31 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 751.0011 time 12:42 3 AB93 OH- 4 10.0 μl max. ml/min 25 mV/min 34 s OFF 0 s internal D0 1 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 5 EP recognition: 2 fix EP1 at U OFF mV pK/HNP: OFF >preselections req.ident: OFF req.smpl.size: OFF activate pulse: OFF
---	--	---

図4 NaOH、 Na_2CO_3 のパラメータレポート (Titrino)

```
fr
751 GPD Titrino          05268    751.0011
date 2000-05-31      time 12:42           3
U(init)      -309 mV DET U    AB93 OH-
smpl size     2.0 ml
EP1          1.963 ml           -209 mV
EP2          3.409 ml           -33 mV
NaOH         39.26 g/l
Na2CO3    76.64 g/l
manual stop
-----
```

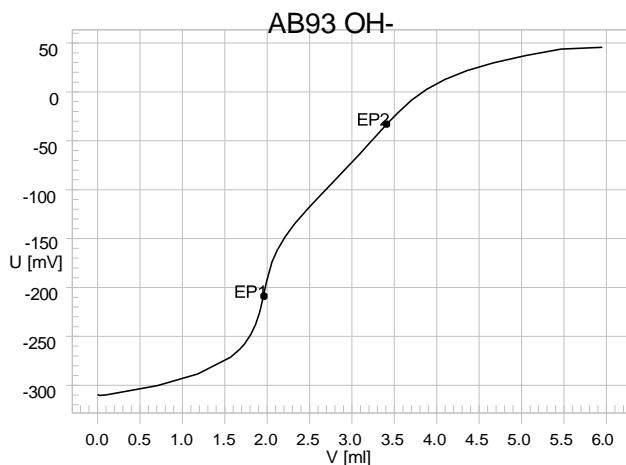


図5 NaOH / Na₂CO₃の滴定曲線

3. 総シアン化物の測定

試薬:

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$
- $\nu(\text{ヨウ化カリウム}) = 10\%$

分析:

ガラスビーカーに約50 mLの蒸留水と2 mLのNaOHを入れます。次に、1.0 mLの浴試料と2 mLのKI溶液を加え、Agティトロードを用いて $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定します。

計算:

$$1 \text{ mL } c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L} = 5.204 \text{ mg CN or } 9.802 \text{ mg NaCN or } 13.024 \text{ mg KCN}$$

$$\text{シアン化物(g/L)} = EP1 * C01 / C00$$

C00 = Sample size in mL (1)

C01 = 5.204 or 9.802 or 13.024

測定例:

'pa	>stop conditions
751 GPD Titrino	stop V: abs.
date 2000-05-31	stop V 13 ml
DET U	stop U OFF mV
parameters	stop EP 9
>titration parameters	filling rate max. ml/min
meas.pt.density	>statistics
min.incr.	status: OFF
dos.rate	>evaluation
signal drift	EPC 5
equilibr.time	EP recognition: greatest
start V:	fix EP1 at U OFF mV
pause	pK/HNP: OFF
dos.element:	>preselections
meas.input:	req.ident: OFF
temperature	req.smpl.size: OFF
	activate pulse: OFF
	=====

図6 シアン化物測定のパラメーター(Titrino)

```
'fr
751 GPD Titrino          05268    751.0011
date 2000-05-31      time 13:15      5
U(init)           204 mV DET U    AB93 CN-
smpl size        2.0 ml
EP1              10.019 ml       20 mV
Cyanid           13.03 g/l
stop V reached
=====
AB93 CN-
```

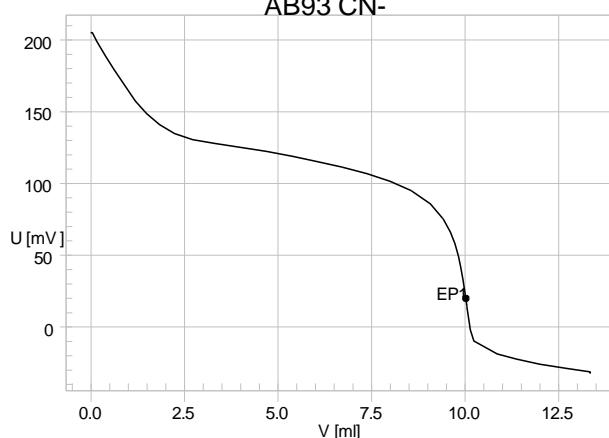


図7 全シアン化物の滴定曲線

4. 遊離シアン化物の計算

遊離シアンの量を計算するには、Cdと結合したシアン量を総シアン量から差し引く必要があります。式) $K_2Cd(CN)_4$ によれば、これはCd 1gあたり0.926gのCNに相当します。

$$\text{遊離シアン量 : CN (g/L) = (全量-シアン量(g/L)) - (Cd (g/L) * 0.926)}$$

文献

- メトローム アプリケーション ブリテン No. 101
- Metrohm Ti アプリケーション ノート No. T-22、T-23、T-24
- Wild,P.W.
- ガルバニック用の最新の分析機能 Eugen G. Leuze Verlag、D-88348 Saulgau/Württ. 1972年Metrohm Application Bulletin No. 101
- Jelinek .T.W.
- 電気めっきにおけるプロセスに伴う分析 Eugen G. Leuze Verlag、D-88348 Saulgau/Württ. 1999年 ISBN 3-87-480-135-7