

# Application Bulletin

関連: 金属、電気めっき業界

A C 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

- TitrinoまたはTitrande (DosinoまたはDosimat付き)
- マグネティックスイングアウトスターラー
- 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)
- Ag<sub>2</sub>S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 ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) = 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 mL と塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 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 ( $\text{KCN}$ ) = 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1.0×2.0mL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（シアン錯体からCdを遊離させるため）。最後に、分光光度計を用いてc(Na<sub>2</sub>EDTA) = 0.1mol/Lで滴定する。

### 計算:

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

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

C00 = サンプル量(mL)

C01 = 11.241

### 測定例:

<pre>'pa 751 GPD Titrino      05268    751.0011 date 2000-05-30      time 16:01      5 MET U                AB93 Cd parameters &gt;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</pre>	<pre>&gt;stop conditions   stop V:              abs.   stop V              10 ml   stop U              OFF mV   stop EP              9   filling rate        max. ml/min &gt;statistics   status:              OFF &gt;evaluation   EPC                  30 mV   EP recognition:      greatest   fix EP1 at U        OFF mV   pK/HNP:              OFF &gt;preselections   req.ident:           OFF   req.smpl size:       OFF   activate pulse:      OFF =====</pre>
---	---

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
=====
```

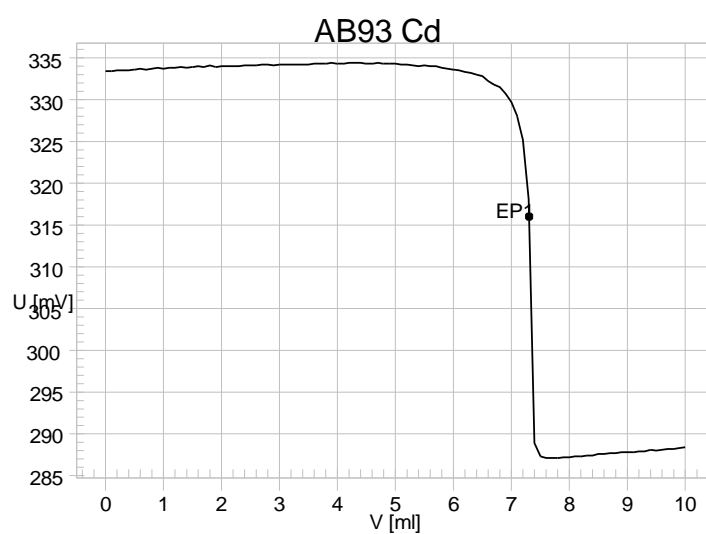


図2 光度滴定法によるCd滴定曲線

## 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 $\text{HNO}_3$ 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、すべてのシアン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:

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

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

$\text{C00} = \text{サンプル量(mL)} (\text{元のサンプル})$

$$\text{C01} = 11.241$$

### 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
smp1 size             2.0 ml
EP1                   7.438 ml      -110 mV
Cadmium               41.81 g/l
stop V reached
=====
```

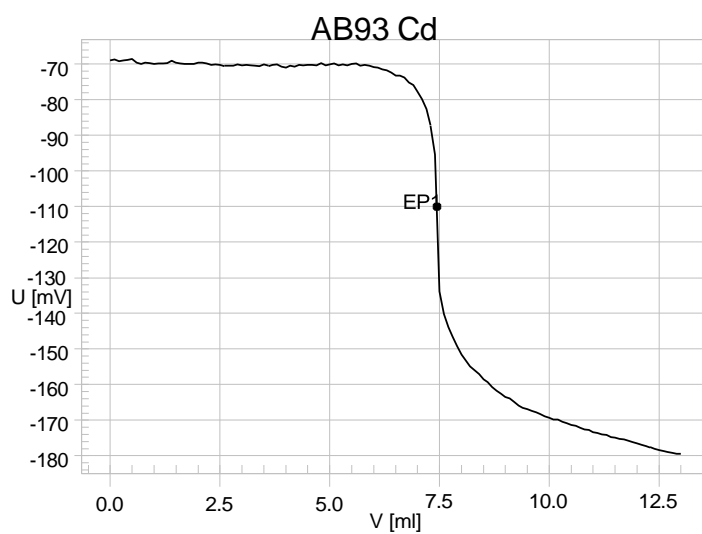


図3 電位差測定法によるCdの滴定曲線

## 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<sub>2</sub>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 mL  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L} = 40.0 \text{ mg NaOH}$  or 106.0 mg

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

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

C00 = 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			>stop conditions		
751 GPD Titrino	05268	751.0011	stop V:		abs.
date 2000-05-31	time 12:42	3	stop V		6 ml
DET U	AB93 OH-		stop U		OFF mV
parameters			stop EP		9
>titration parameters			filling rate		max. ml/min
meas.pt.density	4		>statistics		
min.incr.	10.0 µl		status:		OFF
dos.rate	max. ml/min		>evaluation		
signal drift	25 mV/min		EPC		5
equilibr.time	34 s		EP recognition:		2
start V:	OFF		fix EP1 at U		OFF mV
pause	0 s		pK/HNP:		OFF
dos.element:	internal D0		>preselections		
meas.input:	1		req.ident:		OFF
temperature	25.0 °C		req.smpl size:		OFF
			activate pulse:		OFF
					-----

図4 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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
-----

```

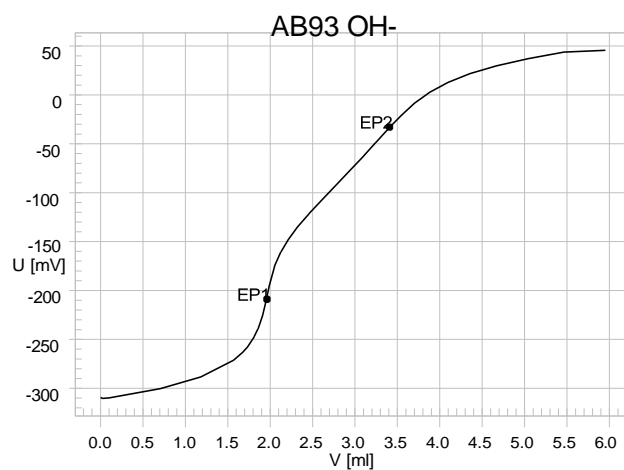


図5 NaOH / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の滴定曲線

### 3. 総シアン化物の測定

#### 試薬:

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

#### 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テイトロードを用いて $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ で滴定します。

#### 計算:

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

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

C00 = Sample size in mL (1)

C01 = 5.204 or 9.802 or 13.024

#### 測定例:

'pa				>stop conditions	
751 GPD Titrino	05268	751.0011		stop V:	abs.
date 2000-05-31	time 13:15	5		stop V	13 ml
DET U	AB93 CN-			stop U	OFF mV
parameters				stop EP	9
>titration parameters				filling rate	max. ml/min
meas.pt.density	4			>statistics	
min.incr.	10.0 µl			status:	OFF
dos.rate	max. ml/min			>evaluation	
signal drift	25 mV/min			EPC	5
equilibr.time	34 s			EP recognition:	greatest
start V:	OFF			fix EP1 at U	OFF mV
pause	0 s			pK/HNP:	OFF
dos.element:	internal D0			>preselections	
meas.input:	1			req.ident:	OFF
temperature	25.0 °C			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-
smp1 size    2.0 ml
EP1          10.019 ml      20 mV
Cyanid       13.03 g/l
stop V reached
```

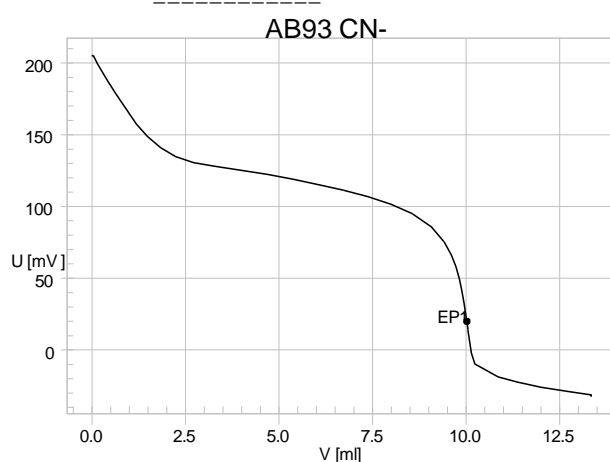


図7 全シアン化物の滴定曲線

#### 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。

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