

技術ノート

クエン酸ニッケルめっきにおけるクエン酸濃度の管理法

上原さとみ*¹⁾ 吉本圭子*¹⁾ 土井 正*¹⁾ 山本良雄*²⁾ 高橋延夫*²⁾

Control of citric acid concentration in nickel citrate bath

Satomi UEHARA , Keiko YOSHIMOTO, Tadashi DOI
Yoshio YAMAMOTO and Nobuo TAKAHASHI

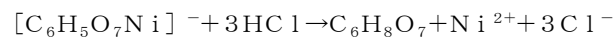
1. はじめに

平成13年にホウ素の排水規制(ホウ素10mg/L)が制定されたことにより、当所でホウ素を含まないクエン酸ニッケルめっき浴(以下、クエン酸浴)を開発した¹⁾。

めっき液の成分は作業中のくみ出しにより減少するため、不足分を補充して適正範囲に保つ必要がある。硫酸ニッケルと塩化ニッケルは、容量分析法で定量することによりワット浴と同様に管理できる。クエン酸は、等速電気泳動法にて精度良く分析できるが、日常または現場において簡易迅速に行える方法として、pHメーターを利用したクエン酸濃度の管理法について検討した。

2. 実験方法

クエン酸浴中ではクエン酸はニッケルと錯体を形成し、液のpHにより異なる形態をとっている²⁾。クエン酸浴の管理幅であるpH4~5の場合、クエン酸はクエン酸ニッケル錯体[C₆H₅O₇Ni]の形態で最も多く存在している。クエン酸浴に塩酸を滴下した場合、クエン酸ニッケル錯体1molに対し塩酸3molが反応し、クエン酸が遊離すると仮定する。



そこで、クエン酸浴に1Nの塩酸を添加し、塩酸添加量とpHとの関係から、クエン酸三ナトリウム濃度の分析を試みた。

分析に使用しためっき液の標準組成を表1に示す。

表1 クエン酸ニッケルめっき液標準組成

硫酸ニッケル六水和物	250g/L
塩化ニッケル六水和物	45g/L
クエン酸三ナトリウム二水和物	30g/L
pH	4.2

3. 結果

3.1 塩酸による滴定曲線

クエン酸三ナトリウム濃度を20~40g/Lの間で5段階に変化さ

せためっき液を調製し、このめっき液30mLをイオン交換水30mLで希釈した試験液を1N塩酸で滴定し、pHメーター(東亜テークケー(株)製, HM-50G)でpH変化を調べた(図1)。

めっき液のpHは1N塩酸の添加とともに低下し、濃度が低いほど傾きが大きくなる傾向があった。また、クエン酸三ナトリウム濃度が高くなるに従って、同じ滴定量でもpHが高くなる傾向があった。これはクエン酸三ナトリウム濃度が高いと非解離のクエン酸が多くなる結果、水溶液中の水素イオン濃度が低くなるためと考えられた。このことから、一定量の塩酸を添加したときのpHを測定することにより、クエン酸三ナトリウムの分析が可能であることが分かった。

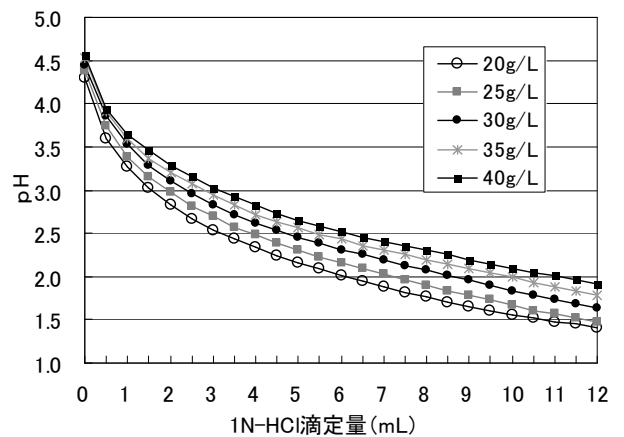


図1 1N塩酸による滴定曲線

3.2 塩酸定量添加によるクエン酸三ナトリウム濃度の測定

クエン酸三ナトリウム濃度とpHとの関係を調べるため、クエン酸三ナトリウム濃度を20~40g/Lの間で9段階に変化させためっき液を調製した。10mLホールピペットで採取しためっき液をイオン交換水10mLで希釈し、1N塩酸2mLをマイクロピペットで添加して攪拌後、pHを測定した(図2)。

クエン酸三ナトリウム濃度とpHとの関係は、直線の相関関係を示し($y = 0.0255x + 1.4707$)、このときの相関係数は0.9922であった。以下、これを検量線として検討を行った。

*¹⁾ 資源環境科学グループ
*²⁾ ㈱金属化工技術研究所

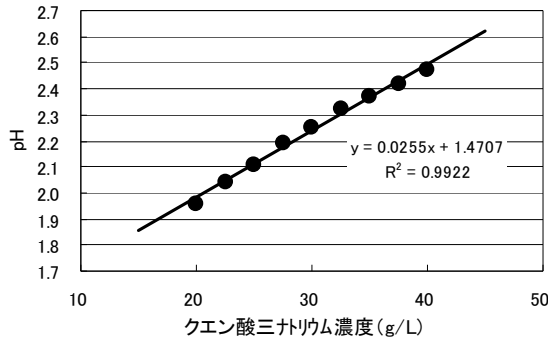


図2 クエン酸三ナトリウム濃度と pH の関係

3.3 めっき液の pH の影響

めっき液の pH がクエン酸三ナトリウム濃度に与える影響を調べるため、30g/L のクエン酸三ナトリウムを含むめっき液の pH を硫酸又は塩基性炭酸ニッケルを用いて調製し、3.2 の方法により検討を行った (表2)。

めっき液の pH が異なる場合、めっき液の pH が上昇するとわずかにプラスの誤差を示す傾向があった。従って、めっき液の初期 pH が5 以上の場合には、あらかじめ試験液を希硫酸にて 4.5 付近まで下げてから pH を測定したほうがより精度良く管理できる。

表2 めっき液の初期 pH による誤差

めっき液初期pH	4.09	4.21	4.47	4.77	5.16	5.69
クエン酸三ナトリウム濃度(g/L)	29.8	29.4	30.2	30.6	31.3	31.3
誤差(g/L)	-0.2	-0.6	+0.2	+0.6	+1.3	+1.3

3.4 ニッケル塩濃度の影響

表1のめっき液組成のうち硫酸ニッケル、および塩化ニッケルの濃度を変えためっき液を調製し、1 N 塩酸を添加してニッケル塩濃度がクエン酸三ナトリウム濃度の分析に与える影響を調べた (表3)。

表3 ニッケル塩濃度による誤差

		塩化ニッケル(g/L)		
		35	45	55
硫酸ニッケル(g/L)	220	+3.7	+2.1	+1.7
	250	+2.5	+0.6	+0.6
	280	+1.3	+1.3	-0.2

いずれもクエン酸三ナトリウム濃度は30g/L

硫酸ニッケル濃度又は塩化ニッケル濃度を変えた場合、表1の基本組成の場合(太字)と比較して最大 3.7g/L の誤差が生じた。しかし、塩化ニッケル濃度又は硫酸ニッケル濃度のいずれかが高い場合および両方が高い場合は、誤差は-0.2g/L~+1.7g/L であった。従って、めっき液組成が表1

の基本組成と大幅に異なる場合には、あらかじめめっき液の組成に応じた検量線を作成しておく必要がある。

3.5 モデルめっき液の分析

塩酸添加による本試験方法の分析精度を確認するため、2種類の異なるニッケル塩濃度のめっき液にクエン酸三ナトリウムを添加した模擬めっき液を調製し、等速電気泳動装置(株島津製作所製, IP-3A)と塩酸定量添加法でクエン酸三ナトリウム濃度を分析した(表4)。

等速電気泳動法による分析値と比較して、塩酸定量添加法は高めの誤差を示すことが多かったが、現場でのクエン酸三ナトリウムの濃度管理において十分に使用可能であることが分かった。

表4 モデルめっき液の分析

No.	浴組成				クエン酸三ナトリウム分析値	
	硫酸ニッケル(g/L)	塩化ニッケル(g/L)	クエン酸三ナトリウム(g/L)	pH	等速電気泳動法(g/L)	塩酸添加法(g/L)
1	150	70	18.0	4.27	18.1	16.4
2			24.0	4.38	23.3	25.1
3			30.0	4.46	28.6	32.1
4			35.0	4.50	34.6	36.1
5	250	45	18.0	4.05	17.7	18.0
6			24.0	4.17	24.1	25.1
7			30.0	4.26	30.5	30.6
8			35.0	4.33	35.0	36.4

4. まとめ

クエン酸ニッケルめっき浴中のクエン酸三ナトリウムの管理方法について、塩酸定量添加法による pH メーターを使用したクエン酸三ナトリウム濃度の分析法を検討した。

めっき液を2倍希釈して定量の塩酸を添加すると、pH とクエン酸三ナトリウム濃度は直線の相関関係を示した。これを検量線として、クエン酸三ナトリウム濃度の管理が可能であることが分かった。しかし、本試験法はニッケル塩濃度の影響を受けるため、めっき液のニッケル塩濃度に応じた検量線の作成が必要となる。

クエン酸三ナトリウム濃度を適正範囲(24~30g/L)に保つには、本試験方法により定期的に分析を行い、pH が規定値(標準組成のクエン酸浴の場合には検量線より 2.09)未満の時のみ不足分を補充することにより十分な管理が可能である。

参考文献

- 1) 日本国特許第 3261676 電気ニッケルめっき浴 (2001.12.21)
- 2) T. Doi et al. :Metal Finishing, 102, 6, 104-111(2004).

(原稿受付 平成 17 年 8 月 2 日)