

ノート

クエン酸ニッケルめっき液中の鉄不純物の簡易分析法

土井 正^{*1)} 吉本 圭子^{*2)} 上原さとみ^{*3)} 梶山 哲人^{*1)} 水元 和成^{*1)}

Simple analysis method of iron impurity in nickel citrate electroplating bath

Tadashi Doi^{*1)}, Keiko Yoshimoto^{*2)}, Satomi Uehara^{*3)}, Tetsuto Kajiyama^{*1)}, Kazunari Mizumoto^{*1)}

キーワード：電気ニッケルめっき, クエン酸, クエン酸ニッケルめっき, ワット浴, 鉄不純物

Keywords: Nickel electroplating, Citric acid, Nickel citrate plating, Watts bath, Iron impurity

1. はじめに

ホウ素の排水規制に対応して開発したワット浴中のホウ酸の代わりにクエン酸を用いるクエン酸ニッケルめっき浴(クエン酸浴)は、ワット浴と同様の設備・条件で同等のめっきが可能である^{1), 2)}。更に、クエン酸浴はワット浴に無い新しい機能を持つ実用的なめっき法である³⁾。生産現場におけるニッケルめっき浴には、各種の不純物が混入し、様々な影響を及ぼす。このうち、ワット浴における鉄不純物は、光沢不良、つきまわり不良、硬くもろいめっきや内部応力の増大を引き起こすとされている。しかし、ワット浴においては、めっき中の空気攪拌により、鉄イオンの多くは第一鉄イオンから第二鉄イオンに酸化され、通常の作業においては水酸化第二鉄として別除去される。一方、アノードバックやめっき槽の側面や熱交換器に水酸化鉄が付着するなどの弊害もある。本報では、クエン酸浴に混入した鉄不純物の状況をワット浴と比較し、浴中の鉄不純物濃度を簡易に分析管理する手法について検討を行った。

2. 実験方法

分析用、および鉄不純物の挙動の検討に供したクエン酸浴とワット浴の標準浴組成を表1に示す。鉄不純物には、硫酸第一鉄・七水塩を用いた。分析方法は、塩化亜鉛めっき液中の鉄不純物の定量法⁴⁾を参考に検討を試みた。分析操

表1 めっき浴組成とめっき条件

| 成分 | クエン酸浴 | ワット浴 |
|------------|--------------------|-------|
| 硫酸ニッケル | 280g/L | |
| 塩化ニッケル | 45g/L | |
| クエン酸三ナトリウム | 30g/L | |
| ホウ酸 | | 40g/L |
| 光沢剤 | サッカリン+ブチジオール, リポル* | |
| pH | 4.0~5.0 | |
| 温度 | 50 | |

*金属化工技術研究所製クエン酸浴用光沢剤

表2 塩化亜鉛めっき液中の鉄不純物の定量法

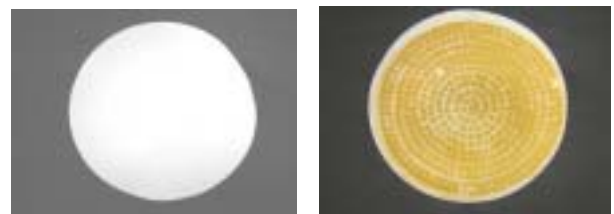
| |
|--|
| 1. めっき液1mLをビーカーに採取し、純水20mLと塩酸(1+1)2滴を加え煮沸する。 |
| 2. 100mLメスフラスコに入れ純水にて定容にする。 |
| 3. 試験液10mLを50mLメスフラスコに採取し塩酸(1+1)を1滴加える。 |
| 4. 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)を5mL加える。 |
| 5. 1,10-フェナントロリン溶液(0.2%)を15mL加え、純水で50mLに定容にする。 |
| 6. 試料をセルに移し、城東式簡易分析器(No.3フィルター, 500nm)を用いて吸光度を測定し、検量線から鉄イオン濃度を求める。 |

作手順を表2に示す。

3. 結果

3.1 めっき浴中の鉄不純物の経時変化

表1のめっき液に、鉄不純物を第一鉄イオンとして50mg/Lとなるように添加し、空気攪拌下で1.5AH/Lめっきを行い、一週間経過後にめっき液を吸引ろ過したろ紙の外観写真を図1に示す。ワット浴では、茶色の水酸化鉄の沈殿が別される。一方、クエン酸浴は、水酸化鉄の沈殿が全く認められず、ワット浴と大きく異なった。クエン酸浴中の鉄イオンはクエン酸と錯体を形成し溶解していると推測される。ここで、鉄イオンは、クエン酸とクエン酸第一鉄($\text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 無色結晶, 水に僅かに可溶)や、クエン酸第二鉄($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)の多核金属錯塩を形成し、感光性が強く、太陽光や紫外線によって分解反応が進み($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 赤褐色葉状晶, 水に可溶)に変化するとされている⁵⁾。



クエン酸浴 ワット浴

図1 吸引ろ過したろ紙の外観写真

*1) 資源環境グループ

*2) 下水道局

*3) 東京都健康安全研究センター

クエン酸浴中の鉄不純物濃度が 300mg/L 以上の浴の色が明らかに暗い緑色を呈することから、クエン酸第二鉄の形態で溶解しているものと考えられる。

3.2 前処理方法の検討

塩化亜鉛めっき浴中の鉄不純物は、第一鉄イオンと第二鉄イオン、および水酸化第二鉄として共存する。1, 10 - フェナントロリンと反応し赤く呈色するのは第一鉄イオンである。従って、まず塩酸酸性として煮沸し、試験液中に懸濁している水酸化第二鉄を溶解する必要がある。一方、クエン酸浴中の鉄イオンは、クエン酸鉄として溶解しているため塩酸を添加し、煮沸する前処理は必要無く省略した。

3.3 試料採取量の検討

近年、極少量の溶液を精度良く採取できるマイクロピペットが市販されている。クエン酸浴中の鉄不純物濃度を想定し、めっき液 0.1mL をマイクロピペットで城東式簡易分析器専用のセルに直接採取する方法とし、分析操作を簡略にした。

3.4 塩酸ヒドロキシルアミンを還元剤に用いる方法

1, 10 - フェナントロリンは、第一鉄イオンと反応して赤く呈色し、第二鉄イオンとは反応しない。このため、試験液中に共存する第二鉄イオンを第一鉄イオンに還元する必要がある。塩化亜鉛めっき液中の鉄不純物の定量と同様に塩酸ヒドロキシルアミンを還元剤に用いて検討を行った。

鉄不純物濃度の異なるめっき液を作成し、めっき液を城東式簡易分析器専用のセルにマイクロピペットで 0.1mL 採取し、塩酸(1+1)を一滴加える。次に、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)を 5mL 加え振り混ぜたのちに 1, 10 - フェナントロリン溶液(0.2%)を 15mL 加え、吸光度を測定した。その結果、吸光度が安定せず、また、時間により吸光度が変化した。塩化亜鉛めっき浴の構成成分には鉄イオンと安定な錯体を形成する薬剤が含まれていない。一方、クエン酸浴中の鉄イオンはクエン酸と安定な錯体を形成している。このために、塩酸ヒドロキシルアミンの還元力では、クエン酸鉄錯体を形成している第二鉄イオンから第一鉄イオンへの還元反応が十分に行われないうちに吸光度が安定しなかったと考えられた。そこで、塩酸ヒドロキシルアミンより還元力の強いアスコルビン酸を還元剤として用いる方法を検討した。



図2 城東式簡易分析器

3.5 アスコルビン酸を還元剤に用いる方法

アスコルビン酸は強酸性を示すため、塩酸(1+1)を添加する必要がないことから省略し、他は同様に行った。鉄不純物を含まないめっき液0.1mLをセルに採取し、アスコルビン酸溶液(2%)を1mL添加し、次に1, 10 - フェナントロリン溶液(0.2%)を15mL加えると、試験液は無色透明となり、純水をブランクに吸光度を測定した結果、透過率は97%を示し、吸光度への影響は無視できると判断した。そこで、鉄不純物

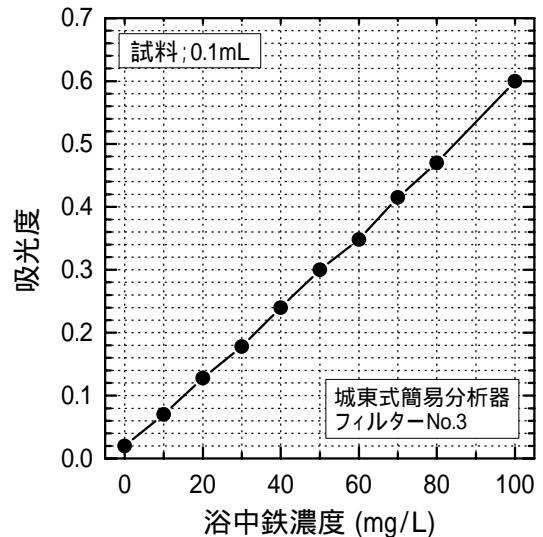


図3 鉄不純物濃度と吸光度との関係

濃度の異なるめっき液を作製し同様に分析を行った結果、試験液は赤く呈色して吸光度が安定し、浴中铁イオン濃度0 ~ 100mg/Lの範囲において良好な検量線が得られた(図3)。表3に分析手順を示した。なお、100mg/L以上の鉄不純物を含む場合には、原液を希釈することにより同様に分析が可能である。

表3 クエン酸ニッケルめっき液中の鉄不純物の定量法

| |
|--|
| 1.めっき液0.1mLを、マイクロピペットを用いて城東式簡易分析器用セルに採取する。 |
| 2. L-アスコルビン酸溶液(2%)を1mLを加える。 |
| 3. 1,10-フェナントロリン溶液(0.2%)を15mLを加える。 |
| 4. 城東式簡易分析器(No.3フィルター, 500nm)を用いて、純水をブランクとして吸光度を測定し、検量線から鉄イオン濃度を求める。 |

4. まとめ

クエン酸浴中の鉄不純物は、ワット浴中での挙動と大きく異なり、クエン酸鉄錯体を形成するために水酸化鉄の沈殿を生じないことを確認した。分析試薬に環境規制物質を使用しないで、めっき工場に普及している城東式簡易分析器を用いて、生産現場においても簡易迅速にクエン酸浴中の鉄不純物を分析できる手法を確立した。

(平成 19 年 6 月 27 日受付, 平成 19 年 8 月 10 日再受付)

文 献

- (1) 土井 正, 水元和成ほか: 表面技術, 52, 462 (2001)
- (2) T.Do, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita; Metal Finishing, vol.102, No.4, 26 (2004)
- (3) 土井 正, 水元和成ほか: 表面技術, 53, 335 (2002)
- (4) 土井 正ほか: 東京都立工業技術センター研究報告, 11, 174 (1982)
- (5) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 3, p.25 (共立出版, 1977)