

# ボルタンメトリーによる電気亜鉛めっき液中微量 不純物の定量

蔵保 浩文<sup>®</sup>, 猪熊 康夫\*

(1988年6月30日受理)

ボルタンメトリーを用いて、硫酸亜鉛を主成分とする電気めっき浴中 0.1~2 mg/l の Tl, Pb, Cd, In, Sn 及び Cu, Bi, Sb 定量法を検討した。Tl は EDTA で Pb, Cd, In, Sn をマスクングして定量した。Pb, Cd は、 $H_2O_2$  で Sn を Sn(IV) に酸化した後リン酸溶液系で Sn, In をマスクングして測定を行い、Pb, Cd に対する Tl の重なり補正をして定量した。In, Sn は、塩酸溶液系で測定を行い、In に対する Tl, Cd の重なり補正, Sn に対する Tl, Pb の重なり補正をして定量した。又、Cu, Bi は  $H_2O_2$  で Sb を Sb(V) に酸化マスクングして定量した。Sb は、アスコルビン酸で Sb を Sb(III) に還元して測定を行い、Sb に対する Bi の重なり補正をして定量した。オフラインでの分析結果をもとに、めっき液中 Pb, Cd, Cu と洗浄水中 Ni を定量するオンライン分析装置を開発した。支持電解質を窒素でパージすることにより1か月間安定測定が可能であった。なお、分析精度は相対標準偏差で 3% 程度であった。

## 1 緒 言

電気めっき鋼板の製造において、めっき浴中の不純物を管理することは重要である。しかし、めっき液のように多量の共存成分が存在する中で微量の不純物を分析することは簡単ではない。一方、ボルタンメトリーでは主成分と不純物との電気化学的性質の差を利用して高感度かつ迅速な分析が可能である<sup>1)~5)</sup>。

本報では、ディファレンシャルパルスアノードックストリップングボルタンメトリー (DPASV) を用いて硫酸亜鉛を主成分とするめっき浴中 0.1~2 mg/l の Tl, Pb, Cd, In, Sn 及び Cu, Bi, Sb 定量法を確立した。更に、オフラインでの分析結果をもとに、めっき浴中 Pb, Cd, Cu 及び洗浄水中 Ni を定量するオンライン分析装置を開発したので以下に報告する。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

Pb, Cd, Cu, Bi, Ni 標準溶液：金属 (99.9%) を硝酸に溶解し各元素 1 mg/ml とした。

Tl 標準溶液： $TlCH_3COO$  を水に溶解し Tl 1 mg/ml とした。

In 標準溶液： $In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  を水に溶解し In 1 mg/ml とした。

Sn 標準溶液： $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  を塩酸に溶解し Sn 1 mg/ml とした。

Sb 標準溶液： $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$  を水に溶解し Sb 1 mg/ml とした。

めっき液： $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  400 g と  $Na_2SO_4$  50 g を水に溶解し硫酸を用いて pH 2.0 に調節した後全量を 1 l とした。

更に、必要に応じて上記標準溶液を添加して合成めっき液とした。

なお、Sn(IV) 溶液、Sb(V) 溶液は上記 Sn, Sb 標準溶液を  $H_2O_2$  で酸化して調製した。又、水は蒸留水をイオン交換したものを用い、試薬は特級品あるいは一級品を使用した。

### 2.2 装 置

ボルタンメトリーには三菱化成工業製微量金属分析装置 AS-01 型を使用した。又、簡便性を考慮して定量にはピーク高さを採用したので、ピーク電位での高さを正確に読み取るために、ボルタモグラムの記録及びデータ処理には北斗電子工業製データ処理装置を使用した。なお、作用電極にはつり下げ水銀滴電極 (0.395 mm<sup>φ</sup>)、対極には白金電極、参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所：660 兵庫県尼崎市西長洲本通 1-3

## 2.3 分析操作

**2.3.1 Tl 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取し、アスコルビン酸 0.5 g を添加する。EDTA・2Na 10 g と酒石酸 3 g を加え水で液量を 80 ml とする。500 g/l NaOH 溶液で pH を 6.0 に調節した後 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。Fig. 1(a) のような Tl ピークが得られるので、あらかじめ作成してある Tl 濃度と Tl ピーク高さの関係より Tl 濃度を求める。

**2.3.2 Pb, Cd 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取し硫酸鉄(II) 溶液 {Fe(II) 10 g/l} 1 ml を添加する。0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml と 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 ml を加え煮沸する。冷却後アスコルビン酸 0.5 g を加えてから 100 ml メスフラスコに移し入れる。9 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 40 ml を添加して水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。Fig. 1(b) のように Pb ピークと Cd ピークに Tl ピークが重なったボルタモグラムが得られる。あらかじめ作成してある Pb, Cd ピーク電位における Tl ピークの重なり量と Tl 濃度の関係から、2.3.1 で既知となった Tl 濃度に対応する重なり量を算出する。この重なり量を Pb, Cd ピーク電位での高さから差し引いて真の Pb, Cd ピーク高さを算出する。あらかじめ作成してある Pb, Cd 濃度と Pb, Cd ピーク高さの関係から真の Pb, Cd ピーク高さに対応する Pb, Cd 濃度を求める。

**2.3.3 In 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取しアスコルビン酸 0.5 g を添加する。6 M HCl 40 ml を添加した後 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。

Fig. 1(c) のように In ピークに Cd ピークと Tl ピークが重なったボルタモグラムが得られる。あらかじめ作成してある In ピーク電位における Cd, Tl ピークの重なり量と Cd, Tl 濃度の関係から、2.3.1 及び 2.3.2 で既知となった Tl, Cd 濃度に対応する重なり量を算出する。この重なり量を In ピーク電位での高さから差し引いて真の In ピーク高さを算出する。あらかじめ作成してある In 濃度と In ピーク高さの関係から真の In ピーク高さに対応する In 濃度を求める。

**2.3.4 Sn 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取し硫酸鉄(II) 溶液 {Fe(II) 10 g/l} 1 ml を添加する。0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml と 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 ml を加え煮沸する。冷却後アスコルビン酸 0.5 g を加えてから 100 ml メスフラスコに移し入れる。6 M HCl 20 ml を添加し

て水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。

Fig. 1(d) のように Sn ピークに Pb ピークと Tl ピークが重なったボルタモグラムが得られる。あらかじめ作成してある Sn ピーク電位における Pb, Tl ピークの重なり量と Pb, Tl 濃度の関係から、2.3.1 及び 2.3.2 で既知となった Tl, Pb 濃度に対応する重なり量を算出する。この重なり量を Sn ピーク電位での高さから差し引いて真の Sn ピーク高さを算出する。あらかじめ作成してある Sn 濃度と Sn ピーク高さの関係から真の Sn ピーク高さに対応する Sn 濃度を求める。

**2.3.5 Cu, Bi 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取し硫酸鉄(II) 溶液 {Fe(II) 10 g/l} 1 ml を添加する。0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 ml と 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 ml を加え煮沸する。NaCl 6 g を添加して冷却後 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。Fig. 2(a) のように Cu ピークと Bi ピークが得られるので、あらかじめ作成してある Cu, Bi 濃度と Cu, Bi ピーク高さの関係から Cu, Bi 濃度を求める。

**2.3.6 Sb 定量** めっき液 10 ml をビーカーに採取し 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 ml と NaCl 17 g を添加する。加熱溶解後アスコルビン酸 1 g を添加して 3 分間煮沸する。冷却後 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線まで希釈する。この溶液を測定セルに取り Table 1 の条件で DPASV 測定を行う。Fig. 2(b) のように Sb ピークに Bi ピークが重なったボルタモグラムが得られる。あらかじめ作成してある Sb ピーク電位における Bi ピークの重なり量と Bi 濃度の関係から、2.3.5 で既知となった Bi 濃度に対応する重なり量を算出する。この重なり量を Sb ピーク電位での高さから差し引いて真の Sb ピーク高さを算出する。あらかじめ作成してあ

Table 1 Conditions of differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) analysis

Deposition potential (Tl, Pb, Cd, Sn, In)	-0.9 V vs. Ag/AgCl
Deposition potential (Cu, Bi, Sb)	-0.5 V vs. Ag/AgCl
Deposition time (Tl)	240 s
Deposition time (Cu, Bi)	180 s
Deposition time (Pb, Cd, Sn, In, Sb)	120 s
Current range (Tl)	1 μA
Current range (Pb, Cd, Sn)	2 μA
Current range (In, Cu, Bi, Sb)	5 μA
Modulation amplitude	50 mV
Scan rate	20 mV/s
Pulse interval	0.1 s

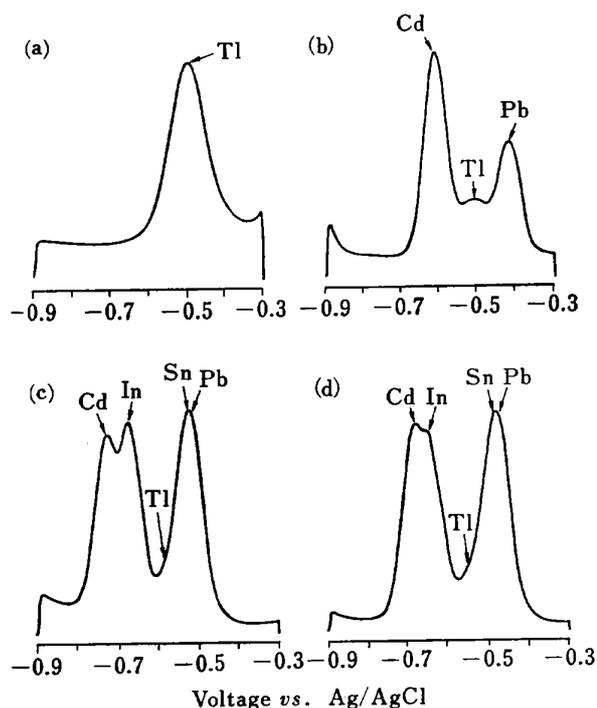


Fig. 1 DPASV curves obtained by (a) procedure for determination of Tl, (b) procedure for determination of Pb and Cd, (c) procedure for determination of In and (d) procedure for determination of Sn

Sample: zinc plating solution with 1 mg/l of Tl, Pb, Cd, In and Sn

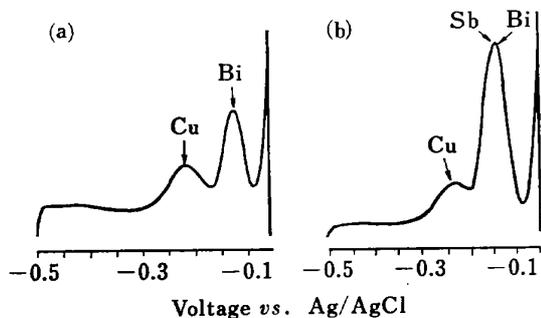


Fig. 2 DPASV curves obtained by (a) procedure for determination of Cu and Bi and (b) procedure for determination of Sb

Sample: zinc plating solution with 1 mg/l Cu, Bi and Sb

る Sb 濃度と Sb ピーク高さの関係から真の Sb ピーク高さに対応する Sb 濃度を求める。

### 3 結果と考察

#### 3.1 めっき液中 Tl, Pb, Cd, In, Sn の定量

今回の検討では Tl(I), Pb(II), Cd(II), In(III), Sn(II), Sn(IV) の存在を考慮したが, これらは比較的

近い電位に DPASV ピークがあり重なる. このような場合には, 支持電解質を工夫してピーク分離を行う<sup>6)~8)</sup>. 予備検討の結果, EDTA により Pb, Cd, In, Sn がマスキングされ Tl ピークのみが得られた. 又, リン酸溶液においては In, Sn(IV) がマスキングされた.

そこで, Tl, Pb, Cd, In, Sn 定量法として, まず, EDTA 溶液系で Tl の定量を行い, 続いて, Sn をすべて Sn(IV) に酸化した後リン酸溶液系で測定を行い, 得られる Tl, Pb, Cd ピークから Tl ピークの Pb, Cd ピークへの重なりを補正して Pb, Cd を定量する. 更に, 塩酸溶液系で測定を行い, In ピークへの Cd, Tl ピークの重なり補正と Sn ピークへの Pb, Tl ピークの重なり補正を行うことにより In, Sn を定量することとした.

**3.1.1 EDTA によるマスキング効果** EDTA により Pb, Cd がマスキングされ Tl ピークのみが得られる<sup>10)</sup>. 今回の検討では, 2.3.1 において 6 g 以上の EDTA·2Na の添加でマスキング効果が認められ, 10 g の添加でめっき液中 2 mg/l の Pb, Cd, In, Sn(II), Sn(IV) がマスキングされることを確認した. なお, 溶液の pH は高いほうが Tl の感度が高くなる傾向があった.

**3.1.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による Sn(II) の酸化** 2.3.2 においてめっき液中 100 mg/l の Sn(II) が酸化マスキングされた. なお, 過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解を促進するために硫酸鉄溶液を添加し, Fe(III) の還元にはアスコルビン酸を使用した.

**3.1.3 塩酸濃度の影響** 2.1.3 及び 2.1.4 において塩酸濃度が高くなるにつれて In, Sn ピーク高さが増大する傾向が認められたが, 他のピークはあまり変化しなかった.

**3.1.4 DPASV 測定条件** 前電解電位は共存する Zn が還元されないように -0.9 V vs. Ag/AgCl とした. なお, 前電解時間は増加するほどピーク高さは増大した.

**3.1.5 検量線** 検量線及びピークの重なり補正検量線 (Pb に対する Tl, Cd に対する Tl, In に対する Tl と Cd, Sn に対する Tl と Pb) を作成したところ, めっき液中 0.1~2 mg/l の範囲で良好な直線性が得られた. 又, 20% 程度のめっき組成の変動は検量線に影響を与えなかった. なお, Pb 定量時にめっき液中に Tl が 1 mg/l 存在すれば Pb 0.09 mg/l 相当のピーク高さが増大する. 同様に, Cd 定量時には Tl 1 mg/l の存在で Cd 0.02 mg/l, In 定量時には Tl 1 mg/l の存在で In 0.01 mg/l, Cd 1 mg/l の存在で In 0.10 mg/l

Table 2 Analytical results of Tl, Pb, Cd, In and Sn in synthetic zinc plating solutions (mg/l)

Sample	Tl	Pb	Cd	In	Sn
(1) Tl, Pb, Cd, In, Sn 1 mg/l	0.97	0.96	1.02	0.96	0.95
(2) Tl, In, Sn 1 mg/l	1.00	0.01	<0.01	1.01	0.97
(3) Tl, Pb, Cd 1 mg/l	0.98	0.99	0.99	0.18	0.17
In, Sn 0.2 mg/l					
(4) Tl 1 mg/l	1.00	0.22	0.19	0.18	0.18
Pb, Cd, In, Sn 0.2 mg/l					
(5) Tl, Pb, Cd, In, Sn 0.2 mg/l	0.19	0.20	0.20	0.18	0.18

l, Sn 定量時には Tl 1 mg/l の存在で Sn 0.20 mg/l, Pb 1 mg/l の存在で Sn 0.68 mg/l 相当分のピーク高さが増大した。

**3.1.6 合成めっき液の分析** Tl, Pb, Cd, In, Sn を 0.1~2 mg/l 添加した合成めっき液を分析したところ, 添加分が良好に定量された。Table 2 に分析結果の一例を示す。なお, 0.1 mg/l 程度の In, Sn の定量に関しては, ピーク重なり補正量の大きい Cd, Pb の許容濃度は 1 mg/l 程度であった。

### 3.2 めっき液中 Cu, Bi, Sb の定量

今回の検討では Cu(II), Bi(III), Sb(III), Sb(V) の存在を考慮したが, これらは比較的近い電位に DPASV ピークがあり重なる。しかし, Sb(V) は特殊な溶液系でないとピークを示さない<sup>9)</sup>ので, Cu, Bi, Sb 定量法として, まず, Sb をすべて Sb(V) に酸化した後得られる Cu, Bi ピークより Cu, Bi を定量する。続いて, Sb を Sb(III) に還元して測定を行い Sb ピークに対する Bi ピークの重なり補正をして Sb を定量することとした。

**3.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による Sb(III) の酸化** 2.3.5 においてめっき液中 10 mg/l の Sb(III) が酸化マスキングされた。なお, この溶液系における Cu ピークと Bi ピークの分離は 0.1~2 mg/l の範囲で良好であった。

**3.2.2 アスコルビン酸による Sb(V) の還元** 2.3.6 においてめっき液中 2 mg/l の Sb(V) が還元された。ただし, 煮沸時間が 5 分間を超えるとアスコルビン酸の分解生成物のためにピーク高さが減少する傾向が認められた。

**3.2.3 塩化物イオン濃度の影響** 塩化物イオン濃度が増加するにつれて, Sb ピーク高さは増大し, ピーク電位も正側に移動した。

**3.2.4 検量線** 検量線及びピークの重なり補正検量線 (Sb に対する Bi) を作成したところ, めっき液中 0.1~2 mg/l の範囲で良好な直線性が得られた。又, 20% 程度のめっき液組成の変動は検量線に影響を与えな

かった。なお, Sb 定量時に Bi が 1 mg/l 存在すれば Sb 0.40 mg/l 相当のピーク高さが増大する。

**3.2.5 合成めっき液の分析** Cu, Bi, Sb を 0.1~2 mg/l 添加した合成めっき液を分析したところ, 添加分が良好に定量された。Table 3 に分析結果の一例を示す。なお, 0.1 mg/l 程度の Sb の定量に関しては, ピーク重なり補正量の大きい Bi の許容濃度は 1 mg/l 程度であった。

Table 3 Analytical results of Cu, Bi and Sb in synthetic zinc plating solutions (mg/l)

Sample	Cu	Bi	Sb
(1) Cu, Bi, Sb 1 mg/l	0.98	0.97	1.08
(2) Cu, Bi 1 mg/l	1.03	1.01	0.22
Sb 0.2 mg/l			
(3) Cu, Bi, Sb 0.2 mg/l	0.19	0.21	0.21

### 3.3 オンラインボルタンメトリー

2.3 の方法を用いてめっきラインにおける微量不純物を分析した結果, Pb, Cd, Cu のオンライン分析を行うこととした。又, Ni-Zn 合金めっき操業からの切り替え時における Ni の残留も問題となり, 洗浄水中の Ni についても分析する必要が生じた。そこで, これらを分析するオンライン分析装置を開発した。

分析装置の模式図を Fig. 3 に示す。サンプリング部で各めっき槽のめっき液がサンプリングされ, 各支持電解質で測定セルへ送り込まれる。Ni 分析用の支持電解質が残留して Pb, Cd, Cu 分析に影響を与えるのを防止するため, 測定セルは 2 系列設けた。なお, 一連の分析操作, 校正操作, 分析値の計算などはすべてマイクロコンピューターで制御されている。

**3.3.1 めっき液中 Pb, Cd, Cu の定量** めっき液中の Fe(III) をアスコルビン酸で還元した後リン酸溶液系で測定することとした (混合比: 試料 1, アスコルビン酸溶液 1, リン酸溶液 4, 水 4), 測定精度は, Zn めっき液, Ni-Zn 合金めっき液, Fe-Zn 合金めっき液

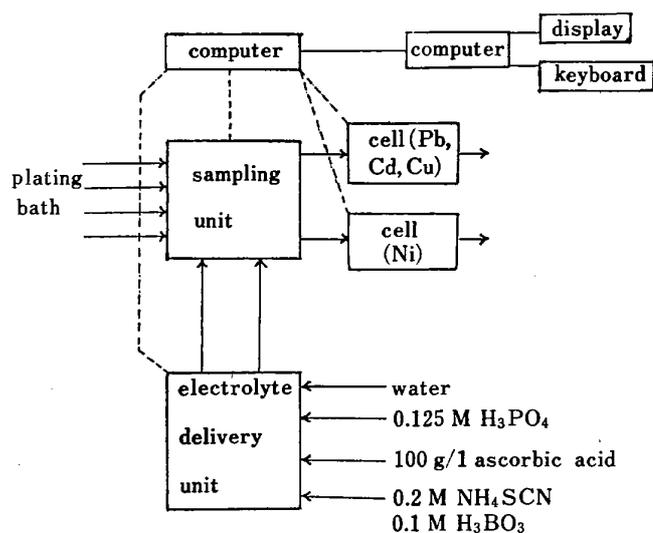


Fig. 3 Schematic diagram of on-line voltammetric analyzer

いずれの場合でも 1 mg/l レベルで相対標準偏差 3% 程度であった。

**3.3.2 洗浄水中 Ni の定量** Ni は  $\text{SCN}^-$  を含む溶液においてディファレンシャルパルスポーラログラフイーによりピークが得られる。本装置でも  $\text{NH}_4\text{SCN}$  を含む溶液で測定することとした (混合比: 試料 1, 支持電解質 49)。測定精度は 100 mg/l レベルで相対標準偏差 3% 程度であった。

**3.3.3 支持電解質の保存** 支持電解質にアスコルビン酸溶液を使用しているが, この物質は酸化されやすいので保存容器を窒素でバージすることとした。この方法により 1 か月間は安定測定が可能であった。

なお, 本分析装置は製造ラインに設置以来, 管理分析計として順調に稼働している。

## 文 献

- 1) E. S. Pilkington, C. Weeks, A. M. Bond: *Anal. Chem.*, **48**, 1665 (1976).
- 2) M. L. Rothstein, W. M. Peterson, H. Siegeman: *Plat. & Surf. Fin.*, **68**, 78 (1981).
- 3) M. L. Rothstein: *Metal Fin.*, **82**, 35 (1984).
- 4) M. L. Rothstein: *Plat. & Surf. Fin.*, **71**, 36 (1984).

- 5) 土合宏明, 小田嶋次勝, 石井 一: 分析化学, **35**, 394 (1986).
- 6) R. G. Dhaneshwar, L. R. Zarpkar: *Analyst* (London), **105**, 386 (1980).
- 7) E. Desimoni, F. Palmisano, L. Sabbatini: *Anal. Chem.*, **52**, 1889 (1980).
- 8) J. K. Christensen, L. Kryger, N. Pind: *Anal. Chim. Acta*, **141**, 131 (1982).
- 9) 永長幸雄, 佐名俊一: 分析化学, **33**, 22 (1984).

☆

**Determination of trace elements in zinc plate electrolyte by voltammetry.** Hirofumi KURAYASU and Yasuo INOKUMA (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-3, Nishinagashu-hondori, Amagasaki-shi, Hyogo 660)

Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was applied to the determination of 0.1~2 mg/l of Tl, Pb, Cd, In, Sn, Cu, Bi and Sb in zinc plating solution. Tl gave a DPASV peak without interference in the solution containing Pb, Cd, In and Sn with added EDTA. After the oxidation of Sn(II) to Sn(IV) by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Pb and Cd gave DPASV peaks in the solution containing  $\text{H}_3\text{PO}_4$  which masked In and Sn. If the sample contained Tl, peak heights of Pb and Cd were corrected by subtracting the overlap of the Tl peak. Indium gave a DPASV peak in the solution containing HCl. If the sample contained Tl or Cd, the peak height of In was corrected by subtracting the overlap of the respective Tl or Cd peak. After the oxidation of Sn(II) to Sn(IV) by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sn gave a DPASV peak in the solution containing HCl. If the sample contained Tl or Pb, the peak height of Sn was corrected by subtracting the overlap of the Tl or Pb peak. After the oxidation of Sb(III) to Sb(V) by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Cu and Bi gave DPASV peaks. After the reduction of Sb(V) to Sb(III) by ascorbic acid, Sb gave a DPASV peak in the solution containing  $\text{Cl}^-$ . If the sample contained Bi, the peak height of Sb was corrected by subtracting the overlap of the Bi peak. An automatical on-line voltammetric analyzer was developed for process control. The analyzer was able to determine Pb, Cd and Cu in plating electrolytes and Ni in the wash water of the plating bath with a 3% relative standard deviation.

(Received July 30, 1988)

## Keyword phrases

differential pulse anodic stripping voltammetry; determination of Tl, Pb, Cd, In, Sn, Cu, Bi and Sb in zinc plating solution; on-line voltammetric analyzer.