

無電解めっき液中の次亜リン酸イオンの吸光光度定量*

杉本 太[®], 岩谷浩樹, 前田嘉道, 安積敬嗣**

(1990年7月4日受理)

過マンガン酸塩でリン酸に酸化し、鉄(III)沈殿法を用いるめっき液中の次亜リン酸の吸光光度定量について検討した。次亜リン酸イオンは、鉄(III)沈殿法により亜リン酸イオンを除去後、汙液に過マンガン酸カリウム溶液を添加し、次亜リン酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化する。鉄(III)を添加してpH5に調整すれば、次亜リン酸イオンは定量的に沈殿する。この沈殿に希硫酸と過酸化水素水を加えると、完全に溶解し、JIS法の吸光光度法で定量できる。亜リン酸イオンの100 μ g以下、オルトリン酸イオンの750 μ g以下、ニッケルイオンの50mg以下、コバルトイオンの5mg以下の共存は本分析法に影響なく、次亜リン酸イオンが定量できる。めっき液中に含まれている程度の有機酸(酒石酸塩、クエン酸塩)の共存は影響を与えず、本法はめっき液中の微量の次亜リン酸イオンの定量に利用できることが分かった。

1 緒 言

無電解めっきは、還元剤により溶液中の金属イオンを素地表面に金属として析出させるもので、コバルトやニッケルなどのめっきに利用され、プラスチック、ガラスなどの下地めっきや、めっき薄膜の磁気的特性を利用した広い用途で実用化されている^{1)~3)}。

還元剤として広く使用されている次亜リン酸塩を用いたニッケル又はコバルトめっきでは、めっきの進行につれて溶液中の次亜リン酸イオンが酸化されて亜リン酸イオンとなり、これが蓄積されると、遊離している金属イオンと結合して沈殿を生じる。この沈殿は、還元反応の触媒として作用し、めっき液の寿命を短くするため、亜リン酸イオンと次亜リン酸イオンを簡便に分別定量する方法が望まれている。

先に著者ら⁴⁾は次亜リン酸イオンの定量法として、めっき液に臭素酸塩を添加して加熱し、亜リン酸イオンに酸化させた後、鉄(III)沈殿法を用いてXRF法により定量できることを報告した。しかし、XRF分析は操作が簡単ではあるが、沈殿粒子の状態によりX線強度が変動する欠点がある。一方、めっき液中の亜リン酸イオンは、この前処理沈殿法⁴⁾を用いて濃縮した後、硫硝酸

でリン酸イオンに酸化してからモリブデン青吸光光度法により定量できることを認めた⁵⁾。そこで、この前処理法を利用して亜リン酸イオンを除去し、次亜リン酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化後、吸光光度法により定量することを試みた。

2 実 験

2.1 試薬と分析装置

次亜リン酸溶液(1000mgP/l): 次亜リン酸ナトリウム一水和物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 3.42gを精ひょうし、水に溶解して1000mlとし、適宜水で希釈して用いた。

亜リン酸溶液(1000mgP/l): 亜リン酸ナトリウム五水和物($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 6.98gを精ひょうし、水に溶解して1000mlとし、適宜水で希釈して用いた。

鉄(III)溶液(500mgFe/l): 硫酸アンモニウム鉄(III)十二水和物 $\{\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ 4.32gを精ひょうし、硝酸(1+6)を加えて溶解し、水で1000mlとした。

過マンガン酸カリウム溶液(0.5%): 過マンガン酸カリウム(KMnO_4) 5.0gを水に溶解して1000mlとした。

ヨウ化カリウム-亜硫酸ナトリウム溶液: ヨウ化カリウム2gと亜硫酸ナトリウム10gを水に溶解して100mlとした。

モリブデン酸アンモニウム溶液並びに塩化スズ(II)溶液はJIS法⁶⁾に従って調製した。

その他の試薬は市販の特級品又は相当品を使用した。

* 環境分析に関する研究(第54報)。前報は、岩谷浩樹、前田嘉道、安積敬嗣: 姫路工業大学研究報告, 42A, 77(1989)。

** 姫路工業大学応用化学教室: 671-22 兵庫県姫路市書写 2167

なお、分析には、日立 U-2000 型ダブルビーム分光光度計を用い、光路長 10 mm のガラスセルで、波長 700 nm で測定した。

2・2 標準操作

検水に 500 mg/l の鉄(III) 溶液 10 ml を添加して pH 5 に調整する。生成した沈殿をメンブランフィルター (0.45 μm) で濾別し、亜リン酸イオンやオルトリン酸イオンなどを除去する。濾液に、0.2% の過マンガン酸カリウム溶液 25 ml を添加し、次亜リン酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化する。その溶液に 500 mg/l の鉄(III) 溶液 10 ml を加えて pH を 5 に調整し、生成した沈殿をメンブランフィルター上に捕集する。硫酸 (1+20) 20 ml と 0.3% の過酸化水素水 2 ml を加えて沈殿を溶解後、JIS 法⁶⁾に従って溶液の pH を 2 に調整し、ヨウ化カリウム-亜硫酸ナトリウム溶液を 1 ml 加え、発色した赤褐色が消失するまで放置した後、水で 100 ml とした。この溶液 25 ml を 50 ml 容メスフラスコに取り、モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えて振り混ぜ後、塩化スズ(II) 溶液を約 0.25 ml 加え、水で 50 ml とする。約 15 分間放置後、吸光度を測定した。

3 結果と考察

3・1 次亜リン酸イオンの酸化条件の検討

既報⁴⁾では、酸化剤として臭素酸塩溶液を加え、加熱して次亜リン酸イオンを酸化した。この方法は検水を塩酸酸性にし、生成する臭素を除去するために、1 時間程度の加熱が必要であり、操作上繁雑となる。そこで、本法では過マンガン酸塩を用いて次亜リン酸イオンを酸化する条件について検討した。

まず、過マンガン酸カリウム溶液の添加量の影響を調べるために、25 及び 50 μg のリンを含む次亜リン酸溶液 300 ml に、0.2% 過マンガン酸カリウム溶液 0~50 ml を添加した後、鉄(III) 沈殿剤を 5 mg 添加して pH 5 に調整し、生成した沈殿をメンブランフィルターを用いて捕集後、2・2 の分析操作に従い吸光度を測定した。Fig. 1 に示すように、0.2% 過マンガン酸カリウム溶液を 7.5 ml 以上添加すると、次亜リン酸イオンは完全に酸化されるので、標準操作として過マンガン酸カリウム溶液を 25 ml 添加した。

次に、次亜リン酸イオンの酸化時の酸の影響について検討するために、検水に塩酸 (1+11) 0~20 ml を添加し、標準操作に従い吸光度を測定した。塩酸の添加量に関係なく、次亜リン酸イオンは十分に酸化されるので、

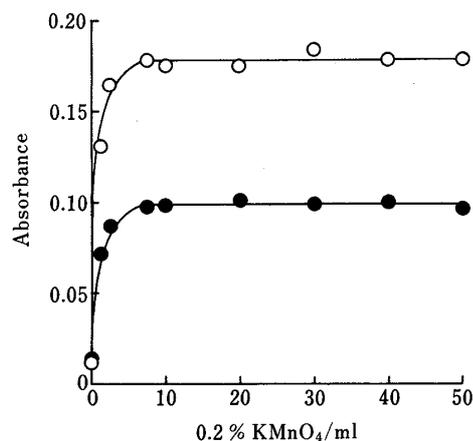


Fig. 1 Effect of KMnO_4 on oxidation of hypophosphite ion

Sample volume: 300 ml; Fe(III): 5 mg; pH: 5; H_2PO_2^- : (●) 25 μgP , (○) 50 μgP

標準操作として酸は添加しなかった。

又、この反応の酸化時間の影響について調べた結果、酸化剤添加後の放置時間に関係なく吸光度は一定の値を示し、次亜リン酸イオンは速やかにオルトリン酸イオンに酸化されることが分かった。従って、酸化時間は特に考慮しなかった。

3・2 沈殿の溶解条件の検討

多量のハロゲン化物イオンや硝酸イオンが共存するとモリブデン青の発色が妨害されるので⁶⁾、沈殿の溶解には比較的影響の少ない硫酸を用いた。しかし、硫酸のみで溶解した場合、沈殿は完全に溶解しなかった。そこで、硫酸と過酸化水素水を併用する方法について検討した。

まず、過酸化水素水の添加量について調べた。標準操作に従ってリン酸鉄の沈殿を捕集後、この沈殿に硫酸 (1+20) 20 ml と、0.3% の過酸化水素水 0~8 ml を加えて溶解し、吸光度を測定した。Fig. 2 に示すように、0.3% 過酸化水素水を 1 ml 以上添加すると沈殿は完全に溶解した。しかし、6 ml 以上添加すると、モリブデン青の発色が妨害され、吸光度が低下する傾向が認められた。従って、標準操作として 0.3% 過酸化水素水を 2 ml 添加することにした。

次に、沈殿溶解のための硫酸濃度の影響について検討した。次亜リン酸イオンを含む検水を用い、標準操作に従ってリン酸鉄を沈殿させ、この沈殿に 0~3 M 硫酸 20 ml と 0.3% 過酸化水素水 2 ml を加え溶解し、吸光

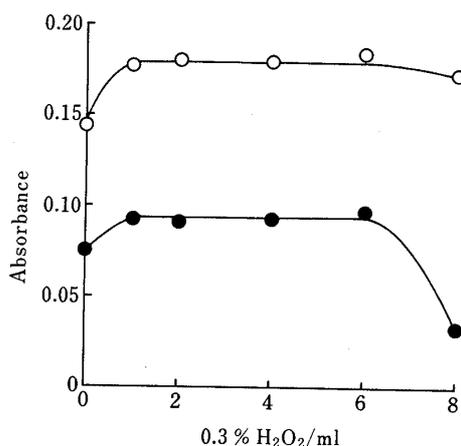


Fig. 2 Effect of H₂O₂ solution on dissolution of the precipitate

Sample volume: 300 ml; H₂SO₄ (1+20): 20 ml; H₂PO₂⁻: (●) 25 µgP, (○) 50 µgP

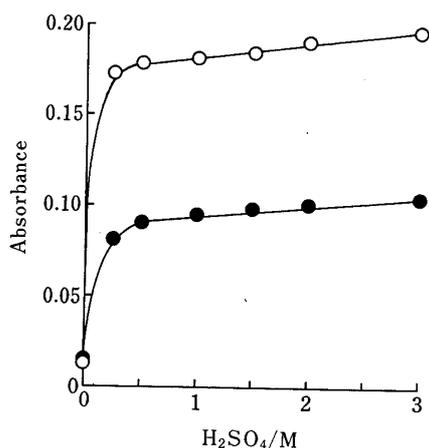


Fig. 3 Effect of H₂SO₄ concentration on dissolution of the precipitate

Sample volume: 300 ml; 0.3% H₂O₂: 2 ml; H₂SO₄: 20 ml; H₂PO₂⁻: (●) 25 µgP, (○) 50 µgP

度を測定した。その結果, Fig. 3 に示すように, 硫酸濃度の増加と共に吸光度は徐々に上昇する傾向が認められた。JIS 法にも記載されているように, 硫酸イオンによりモリブデン青の発色が強められていると考えられる。従って, 標準操作としては, 約 1 M に相当する硫酸 (1+20) を正確に 20 ml 添加することにした。

3.3 検量線と分析精度

リンとして 0~100 µg を含む次亜リン酸溶液 300 ml

を検水として, 標準操作に従って吸光度を測定し, 検量線を作成した。その結果, 検量線は良好な直線関係を示し, その検量線式は式(1)で示される。

$$A = 0.0033X + 0.014 \quad (1)$$

なお, A は吸光度, X はリンの含量 (µg) である。又, から試験液の 5 回の繰り返し測定標準偏差の 3 倍より算出した検出限界並びに 10 倍より算出した定量下限は, それぞれ, 5.1 µg/l と 17 µg/l になり, 非常に低濃度の次亜リン酸イオンまで定量できることが明らかである。

3.4 共存物質の影響

3.4.1 亜リン酸イオン並びにオルトリン酸イオンの影響 めっき液中には次亜リン酸イオンのほかに亜リン酸イオンやオルトリン酸イオンの共存が予想されるので, これらのイオンの影響について検討した。リンとして 25 又は 50 µg 含む次亜リン酸塩溶液 300 ml を検水として, これに亜リン酸イオンをリンとして 0~300 µg 添加し, 標準操作に従って吸光度を測定した。Fig. 4 に示すように, 亜リン酸イオンが 100 µg 以下で吸光度は一定値を示したが, それ以上の亜リン酸イオンの共存では吸光度は増加した。又, オルトリン酸イオンについては Fig. 5 に示すように, 750 µg までは一定の吸光度を示したが, それ以上の共存では増加傾向の値を示した。これは沈殿剤の鉄(III)を 5 mg 加えても, 亜リン酸イオンやオルトリン酸イオンが完全に除去されず, その一

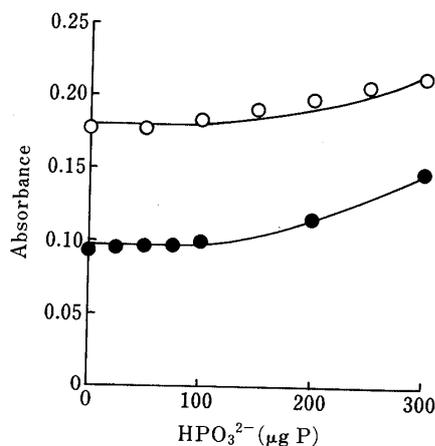


Fig. 4 Effect of phosphite ion

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO₄ solution: 25 ml; Fe(III): 5 mg; pH: 5; H₂PO₂⁻: (●) 25 µgP, (○) 50 µgP

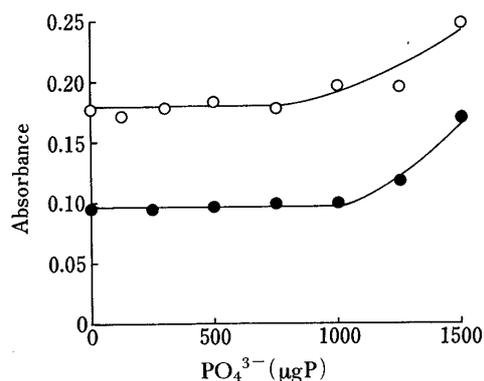


Fig. 5 Effect of orthophosphate

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO₄ solution: 25 ml; Fe(III): 5 mg; pH: 5; H₂PO₂⁻: (●) 25 μgP, (○) 50 μgP

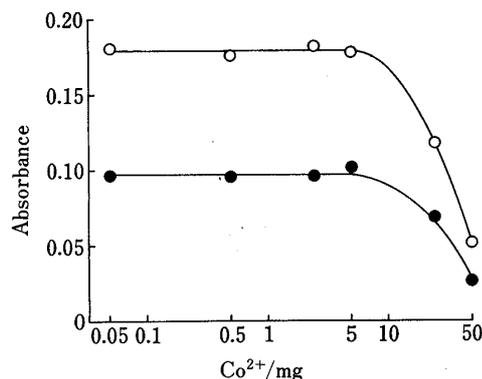


Fig. 7 Effect of cobalt ion

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO₄ solution: 25 ml; Fe(III): 5 mg; pH: 5; H₂PO₂⁻: (●) 25 μgP, (○) 50 μgP

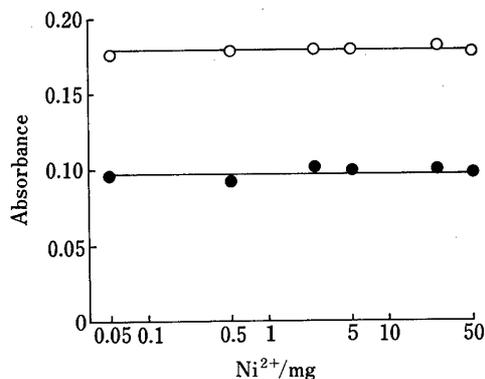


Fig. 6 Effect of nickel ion

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO₄ solution: 25 ml; Fe(III): 5 mg; pH: 5; H₂PO₂⁻: (●) 25 μgP, (○) 50 μgP

部が汚液中に移行したためと考えられる。実際の無電解めっき排水中に共存している亜リン酸イオンやオルトリン酸イオンは、次亜リン酸イオンに比べてそれほど多いと考えられないが、もし、これらの酸が多い場合には、鉄(III)沈殿剤を用いる除去操作を繰り返す必要がある。

3・4・2 重金属イオンの影響 無電解めっき液中には、ニッケルイオンやコバルトイオンなどの重金属イオンが共存している。そこで、これらのイオンが共存した場合の影響について検討した。次亜リン酸イオンをリンとして 25 及び 50 μg 含む検水に、ニッケルイオン又はコバルトイオンを 0~50 mg 添加し、2・2 の標準操作に従って吸光度を測定した。Fig. 6 に示すように、ニッケルイオンは 50 mg 共存していても吸光度に影響を及ぼ

さなかった。一方、Fig. 7 に示すように、コバルトイオンの 5 mg 以下の共存では一定の吸光度が得られたが、それ以上共存すると、吸光度は低下した。これはコバルトイオンが難溶性のオルトリン酸塩を生成し、沈殿が完全に溶解しないためと思われる。めっき液に含まれているこれらの重金属イオンは、次亜リン酸イオンの約 3~5 倍であるので、実際のめっき排水中の次亜リン酸イオンの定量にはこれらの重金属イオンの共存は問題ないと思われる。

3・4・3 錯化剤の影響 めっき液には金属イオンが水酸化物として析出するのを防止するために錯化剤が添加されている。錯化剤には酒石酸ナトリウムやクエン酸ナトリウムなどがよく用いられているので、これらの有機酸イオンの影響について検討した。次亜リン酸イオンをリンとして 25 及び 50 μg 含む検水に、酒石酸ナトリウム又はクエン酸ナトリウムを 0~5 mg 添加し、標準操作に従って吸光度を測定した。Fig. 8 に示すように、酒石酸ナトリウムは 5 mg の共存でも吸光度に影響を及ぼさなかった。又、クエン酸ナトリウムは Fig. 9 に示すように、2 mg 以下では一定の吸光度を示したが、それ以上では吸光度の低下をもたらした。これはクエン酸イオンが鉄(III)と錯体を形成し、リン酸鉄の生成を妨害するためと考えられる。めっき浴中のリンと有機酸の比率から考慮すると、実際のめっき排水に含まれている程度の有機酸の濃度は、次亜リン酸イオンの定量に影響はされないものと思われる。

3・5 めっき廃液中の次亜リン酸イオンの定量

本法を実際のめっき廃液の分析に応用するために、次

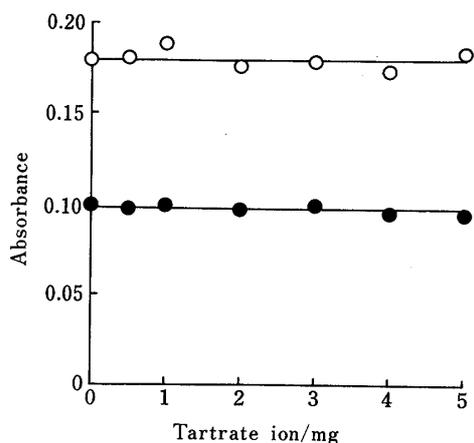


Fig. 8 Effect of tartrate ion

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO_4 solution: 25 ml; Fe(III) : 5 mg; pH: 5; H_2PO_2^- : (●) 25 μgP , (○) 50 μgP

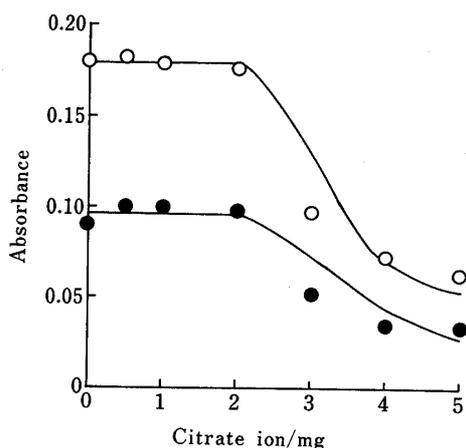


Fig. 9 Effect of citrate ion

Sample volume: 300 ml; 0.2% KMnO_4 solution: 25 ml; Fe(III) : 5 mg; pH: 5; H_2PO_2^- : (●) 25 μgP , (○) 50 μgP

亜リン酸イオンの標準添加を試みた。

実際のめっき廃液を 2500 倍に希釈した溶液 10 ml に、次亜リン酸塩をリンとして 0~100 μg 添加して水で 300 ml にした溶液を検水とし、2.2 の標準操作に従って吸光度を測定し、次亜リン酸イオン濃度を式(1)の検量線式を用いて算出し、回収率を求めた。その結果を Table 1 に示すように、次亜リン酸イオンは完全に回収されており、共存イオンの影響も受けず、検量線法で定量できることが分かった。

又、めっき廃液 10 ml の 5 回の繰り返し測定を行

Table 1 Recovery of hypophosphite ion from electroless plating solution

H_2PO_2^- added/ μgP	H_2PO_2^- found/ μgP	Recovery, %
0	27.3	—
20	46.4	96
40	66.4	98
60	86.1	98
80	106.4	99
100	127.6	100

い、分析精度を調べた結果、相対標準偏差は 1.6% となり、次亜リン酸イオンは精度よく定量できることが分かった。従って本法はめっき廃液中の微量の次亜リン酸イオンの分析に利用できることが明らかである。

本実験を進めるに当たり、ご協力下さいました大西宏子さん並びに、廃めっき液の試料を提供していただき、無電解めっきについて御教授を承りました姫路工業大学金属材料工学科の鷹野研究室の先生方に深く感謝します。

文 献

- 1) 神戸徳蔵: “無電解めっき”, p. 1 (1984), (槇書店).
- 2) 金属表面技術協会編: “無電解メッキ”, p. 16 (1971), (朝倉書店).
- 3) 電気鍍金研究会編: “機能めっき皮膜の物性”, p. 81 (1986), (日刊工業新聞社).
- 4) 平 幸夫, 米田昭夫, 前田嘉道, 安積敬嗣: 姫路工業大学研究報告, **40A**, 94 (1987).
- 5) 岩谷浩樹, 前田嘉道, 安積敬嗣: 姫路工業大学研究報告, **42A**, 77 (1989).
- 6) JIS K0101, 工場用水試験方法, p. 162 (1986).

☆

Spectrophotometric determination of hypophosphite ion in electroless plating solution. Futoshi SUGIMOTO, Hiroki IWAYA, Yoshimichi MAEDA and Takatugu AZUMI (Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)

Spectrophotometric determination of hypophosphite ions in electroless plating solution was studied using Molybdenum Blue method. Ten milliliters of 500 mg/l Fe(III) solution was added to 300 ml of a sample solution containing phosphite and hypophosphite ions, and pH of the solution was adjusted to 5. The precipitate including Fe(III) phosphite was removed by filtration. Hypophosphite remaining in the filtrate was oxidized to phosphate ions by the addition of 25 ml of 0.2% potassium permanganate solution. The phosphate was then precipitated with 5 mg of Fe(III) . The precipitate col-

lected on a membrane filter was dissolved with 20 ml of (1+20) H_2SO_4 and 2 ml of 0.3% hydrogen peroxide solution. The phosphate in the solution was determined by the Molybdenum Blue method (JIS K 0101). The proposed method was not influenced by the coexistence of phosphite (<100 μg), phosphate (<750 μg), nickel (<50 mg), cobalt (<5 mg), tartrate (<5 mg) and citrate (<2 mg) ions, and can be used for the determination of

hypophosphite ions in plating solution.

(Received July 4, 1990)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of hypophosphite ions; Molybdenum Blue method; precipitation-enrichment with iron(III); hypophosphite in plating solution.