

報 文

ボルタンメトリーによる鉄-亜鉛合金電気めっき液中
スズ(II)、スズ(IV) 及び加水分解スズの定量蔵保 浩文^{®*}, 猪熊 康夫^{**}

(1992 年 11 月 19 日受理)

ボルタンメトリーを用いて、鉄-亜鉛めっき液中 $1\sim 25\text{ mg dm}^{-3}$ の Sn(II)、Sn(IV) 及び Total Sn の定量法を検討した。Sn(II) はアスコルビン酸添加後リン酸溶液系で定量した。Sn(IV) はアスコルビン酸添加後ピロガロール-過塩素酸溶液系で測定し、Sn(II) によるピークの重なりを補正して定量した。Total Sn は塩酸を加え放置した後過酸化水素で Sn をすべて四価にして定量した。分析精度はいずれの方法も相対標準偏差 5% 程度であった。なお、Sn(II) と Sn(IV) の和と Total Sn との差は加水分解 Sn を表す。めっき液中では、Sn(II) は比較的安定に存在することができ、又 Sn(II) が Sn(IV) に酸化され、更に加水分解していく過程が定量的に把握できた。

1 緒 言

鉄-亜鉛 2 層合金めっきは、耐食性と塗装適合性を合わせもつ自動車用めっき鋼板に活用されているが、この系に第三の元素を添加することでその特性を更に向上させる検討が行われている。Sn もその添加元素のひとつであるが¹⁾²⁾、添加効果を定量的に把握するためにはめっき液中の Sn 濃度を知る必要がある。しかし、Sn は、溶液中では Sn(II) イオンあるいは Sn(IV) イオンとして存在し、又加水分解して不活性となる傾向も有している。従って、電気めっきにおける Sn の挙動を解明するためには、めっき液中 Total Sn を定量するだけでは不十分で、Sn(II) イオン、Sn(IV) イオン及び加水分解 Sn を状態別分析する必要がある。

本報では、ボルタンメトリーを用いて鉄-亜鉛合金めっき液中 $1\sim 25\text{ mg dm}^{-3}$ の Sn(II) イオン、Sn(IV) イオン及び Total Sn 定量法を確立し、又 Sn(II) イオンと Sn(IV) イオンの和と Total Sn との差を加水分解 Sn として、めっき液中の Sn(II) イオン、Sn(IV) イオン及び加水分解 Sn の経時変化を調べたところ、Sn(II) イオンが Sn(IV) イオンに酸化され、更に加水分解していく過程が定量的に把握できたので、以下に報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

Sn(II) 標準溶液 (1 mg cm^{-3}): 表面酸化層の影響を避けるため、できるだけ大きな粒状の $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.190 g を塩酸 (1+4) で溶解して 100 cm^3 とした。なお、この溶液は酸化による経時変化の影響を避けるため使用の都度調製した。

Sn(IV) 標準溶液 (1 mg cm^{-3}): 粒状の $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.190 g を塩酸 (1+4) 50 cm^3 に溶解した後、過酸化水素水 3 cm^3 を加えた。煮沸して過剰の過酸化水素を分解した後、塩酸 (1+4) を加えて 100 cm^3 とした。なお、この溶液は加水分解による経時変化の影響を避けるために使用の都度調製した。

ピロガロール-過塩素酸混合溶液: ピロガロール 8.1 g 及び過塩素酸 6.5 cm^3 を水で溶解して 500 cm^3 とした。なお、この溶液は使用の都度調製した。

めっき液: $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 g, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 g 及び Na_2SO_4 75 g を水で溶解して約 900 cm^3 とし、硫酸を用いて pH 2.0 に調節した後、 1 dm^3 とした。なお、めっき液の Fe(III) 濃度は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\approx 12$) を添加して調節した。

アスコルビン酸溶液 (0.25 g cm^{-3})、リン酸 (2+3) 及び塩酸 (1+4) については、調製後 Ar をバブリングしてから保存した。又、水は Ar バブリングにより脱酸素した蒸留イオン交換水を使用し、試薬は特級あるいは一級品を用いた。

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所: 660 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8

** 住友金属テクノロジー(株): 同上

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。なお、測定セルの容量は 10 cm^3 、作用電極にはつり下げ水銀滴電極 (0.395 mm^3)、対極には白金電極、参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。又、定量にはピーク高さをを用いたが、ピーク両側の谷に接線を引き、これを基準にピーク高さを求めた。

2.3 分析操作

2.3.1 Sn(II) 定量 めっき液 5 cm^3 を 50 cm^3 全量フラスコに採取し、アスコルビン酸溶液 (0.25 g cm^{-3}) 4 cm^3 を添加する。続いてリン酸 (2+3) 8 cm^3 を添加した後、水で標線までうすめる。この溶液を測定セルに取り、前電解電位 $-0.85\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、前電解時間 40 s 、掃引速度 20 mV s^{-1} 、パルス電圧 50 mV の条件で微分パルスアノードリッパングボルタモグラムを記録する。Fig. 1(a) のようなピークが得られるので、あらかじめ作成してある Sn(II) 濃度とピーク高さの関係線より Sn(II) 濃度を求める。

2.3.2 Sn(IV) 定量 めっき液 5 cm^3 を 50 cm^3 全量フラスコに採取し、アスコルビン酸溶液 (0.25 g cm^{-3}) 4 cm^3 を添加した後、ピロガロール・過塩素酸混合溶液で標線まで希釈する。この溶液を直ちに測定セルに取り、初期電位 $-0.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、掃引速度 20 mV s^{-1} 、パルス電圧 50 mV の条件で微分パルス・ボルタモグラムを記録する。Fig. 1(b) のように二つのピークが観察されるが、定量には正側のピークを使用する。このピークは Sn(II) によるピークと Sn(IV) によるピークが重なったものなので、まずあらかじめ作成してある Sn(II) 濃度とピーク高さの関係線より 2.3.1 で既知となった Sn(II) 濃度に対応するピーク高さを算出する。このピーク高さを得られたボルタモグラムのピーク高さから差し引くことによって得られる Sn(IV) に対応するピーク高さをを用いて、あらかじめ作成してある Sn(IV) 濃度とピーク高さの関係線より Sn(IV) 濃度を求める。

2.3.3 Total Sn 定量 めっき液 5 cm^3 を 50 cm^3 全量フラスコに採取し、塩酸 5 cm^3 を添加して 3 時間放置した後、過酸化水素水 (1+9) 2 cm^3 を加える。続いてアスコルビン酸溶液 (0.25 g cm^{-3}) 4 cm^3 を添加した後、水で標線までうすめる。この溶液を測定セルに取り、前電解電位 $-0.85\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、前電解時間 60 s 、掃引速度 20 mV s^{-1} 、パルス電圧 50 mV 、終点電位 $-0.3\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の条件で微分パルスアノードリッパングボルタモグラムを記録する。得られる

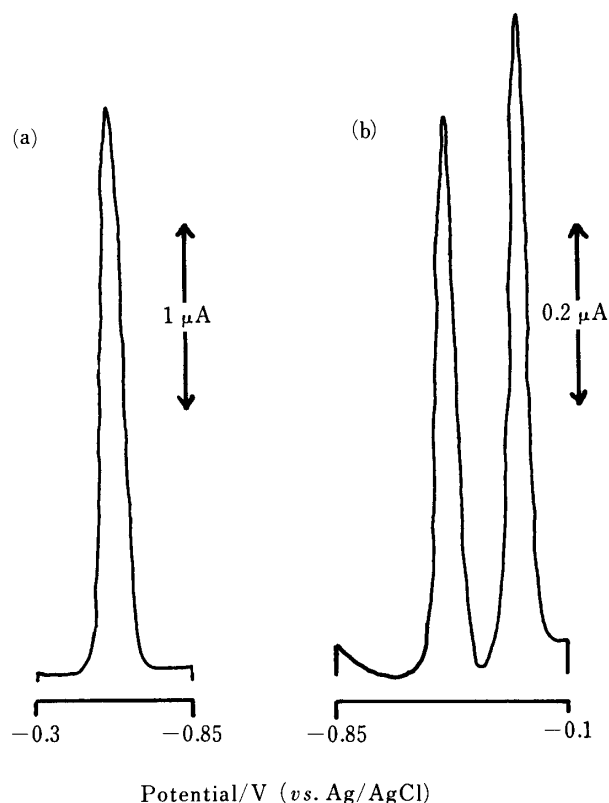


Fig. 1 Voltammograms obtained by (a) a procedure for the determination of Sn(II) $\{\text{Sn(II)}\ 10\text{ mg dm}^{-3}\}$ and (b) a procedure for the determination of Sn(IV) $\{\text{Sn(IV)}\ 20\text{ mg dm}^{-3}\}$

(a) $-0.85\text{ V}\ 40\text{ s} \rightarrow -0.3\text{ V}$; (b) $-0.1\text{ V}\ 0\text{ s} \rightarrow -0.85\text{ V}$

ピークを用いて、あらかじめ作成してある Sn(IV) 濃度とピーク高さの関係より Total Sn 濃度を求める。

3 結果と考察

3.1 Sn(II) 定量条件

測定溶液には既報³⁾で述べたように Sn(IV) がマスキングされるリン酸溶液系を使用し、測定には感度の高い微分パルスアノードリッパングボルタンメトリーを採用することにした。リン酸 (2+3) 添加量の影響を調べたところ、 $4\sim 12\text{ cm}^3$ の範囲で Sn(II) に変化は認められなかったため、添加量は 8 cm^3 とした。

一方、めっき液には通常 Fe(III) が含まれており、3.5 で述べるように Sn(II) は Sn(IV) に酸化される。この影響を防止するために、試料採取時にアスコルビン酸を添加して Fe(III) を Fe(II) に還元することにした。Fe(III) 3 g dm^{-3} を含むめっき液についてアスコルビン酸添加量の影響を調べたところ、Fig. 2 に示すように、アスコルビン酸無添加の場合には測定ごとに Sn

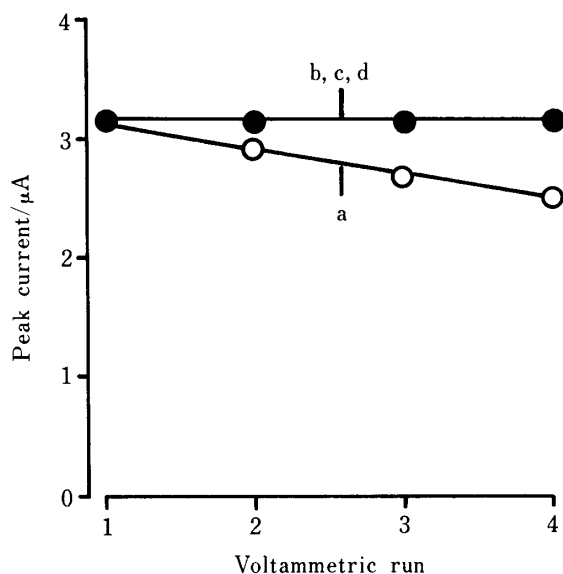


Fig. 2 Effect of ascorbic acid on the stability of Sn(II)

(a) no addition of ascorbic acid; (b) addition of 0.5 g of ascorbic acid; (c) 1.0 g; (d) 2.0 g [5 μg of Sn(II) was directly injected into the cell]

(II) のピーク高さの減少が観察されたが, 添加量 0.5~2.0 g の範囲では Sn(II) のピーク高さに変化は認められず Fe(III) は十分還元された. 又, アスコルビン酸の添加により Sn(IV) が Sn(II) に還元されることもなかった. 従って, アスコルビン酸添加量は 1.0 g とした.

検量線は, めっき液中 Sn(II) 1~25 mg dm⁻³ の範囲で良好な直線性を示した (原点を通過). 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.

3.2 Sn(IV) 定量条件

ポーラログラフィーにおいて Sn(IV) は一般的には可逆波を示さないが, ピロガロール-過塩素酸溶液では可逆波を示すことが報告されている⁴⁾. そこで, この溶液系を鉄-亜鉛めっき液に適用することにした. Fig. 1 (b) に Sn(IV) の微分パルス・ボルタモグラムを示すが, 正側に Sn(IV)+2e $\rightleftharpoons$ Sn(II), 負側に Sn(II)+2e $\rightleftharpoons$ Sn(Hg) と二つのピークが認められた. 定量には感度の高い正側のピークを使用することにした. なお, 上記電極反応は可逆なので, Sn(II) についても Fig. 1(b) と同様のピークが得られ Sn(IV) のピークと重なるため, 2.3.2 に示すように Sn(II) 相当分を補正

して Sn(IV) を求めることにした.

加水分解 Sn を含むめっき液の場合, 測定溶液を調製した後測定までに時間がかかるとピーク高さが増大する傾向が見られた. これは, 加水分解 Sn がピロガロール-過塩素酸溶液で溶解してイオン性の Sn に変化したためと考えられた. そこで, 測定は測定溶液調製後直ちに行うことにした.

検量線は Sn(II) 及び Sn(IV) 共に 1~25 mg dm⁻³ の範囲で若干上に凸であった. 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.

3.3 Total Sn 定量条件

加水分解 Sn を塩酸により溶解した後, 既報³⁾に準じて過酸化水素で Sn をすべて Sn(IV) に酸化してから微分パルスアノードリックストリッピングボルタンメトリーにより定量することにした. Fig. 3 に Total Sn 定量値に及ぼす塩酸添加後の放置時間の影響を示す. 加水分解 Sn を 5 mg dm⁻³ 含むめっき液の場合は 0.5 h, 加水分解 Sn を 15 mg dm⁻³ 含むめっき液の場合は 1.5 h で加水分解 Sn が溶解することが分かった. 従って, 放置時間は余裕をみて 3 h にした.

検量線は Sn(IV) で作成し, めっき液中 1~25 mg dm⁻³ の範囲で良好な直線性を示した (原点を通過). 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.

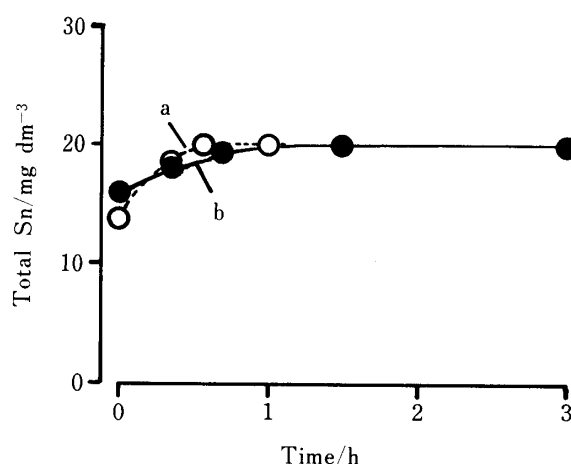


Fig. 3 Analytical results of the total Sn as a function of the time after adding hydrochloric acid (a) a plating solution containing 5 mg dm⁻³ of hydrolyzed Sn; (b) a plating solution containing 15 mg dm⁻³ of hydrolyzed Sn (total Sn, 20 mg dm⁻³)

3・4 分析精度

Sn(II) 10 mg dm^{-3} 及び Sn(IV) 10 mg dm^{-3} を添加した合成鉄-亜鉛めっき液 {Fe(III) 無添加} を用いて, Sn(II), Sn(IV) 及び Total Sn 定量を行った (繰返し回数 6 回). Sn(II) については平均値 10.2 mg dm^{-3} , 相対標準偏差 4.1%, Sn(IV) については平均値 9.7 mg dm^{-3} , 相対標準偏差 5.3%, Total Sn については平均値 20.3 mg dm^{-3} , 相対標準偏差 4.0% という値が得られた.

3・5 鉄-亜鉛めっき液中 Sn の経時変化

合成鉄-亜鉛めっき液 {Fe(III) 無添加} に Sn(II) を 20 mg dm^{-3} を添加し, 大気中に放置した場合の Sn(II), Sn(IV), Sn(II) と Sn(IV) の和及び Total Sn の経時変化を Fig. 4 に示す. Total Sn は変化なくほぼ添加量に等しい値が定量された. Sn(IV) はほとんど検出されず, Sn(II) は時間の経過と共に減少した. 又, Sn(II) と Sn(IV) の和と Total Sn の差は加水分解 Sn を表しており, これは時間と共に増加した.

Sn(II) は酸化されやすく, Fig. 4 の Sn(II) の減少

も Sn(II) の酸化によるものと考えられる. しかし, 塩酸溶液及び過塩素酸溶液などでは 24 h 大気さらしておけば大気中の酸素により Sn(II) は完全に酸化されること⁵⁾と比較すると, めっき液中の Sn(II) の酸化速度は小さい. これは, 鉄-亜鉛めっき液の構成成分が Sn(II) と酸素との反応の抑制剤として働いているためと考えられる.

一方, Sn は加水分解しやすい元素でもあり, Sn(OH)₂ 及び Sn(OH)₄ の溶解度積はそれぞれ 8×10^{-29} (文献 6) 及び 1×10^{-56} (文献 7) である. これより pH 2 における Sn(II) 及び Sn(IV) の平衡濃度を計算するとそれぞれ約 10 mg dm^{-3} 及び約 0.001 mg dm^{-3} となり, Fig. 4 の実験程度の Sn 濃度では Sn(II) は比較的加水分解しにくく Sn(IV) は加水分解しやすいと言える. 従って, Fig. 4 において Sn(II) が酸化されていると考えられるのにもかかわらず Sn(IV) が検出されないのは, Sn(II) の酸化速度よりも生成した Sn(IV) が加水分解する速度のほうが大きいと考えられる.

Fig. 5 に, 合成鉄-亜鉛めっき液 {Fe(III) 1 g dm^{-3} 添加} に Sn(II) 10 mg dm^{-3} と Sn(IV) 10 mg dm^{-3}

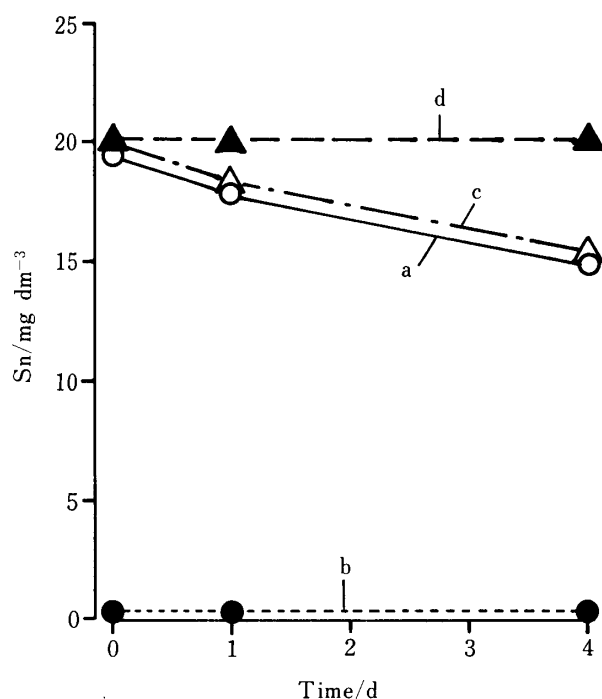


Fig. 4 Changes of Sn in a synthetic iron-zinc alloy plating solution without the addition of Fe(III)

(a) Sn(II); (b) Sn(IV); (c) Sn(II) + Sn(IV); (d) total Sn {initial: Sn(II) = 20 mg dm^{-3} ; Sn(IV) = 0 mg dm^{-3} }

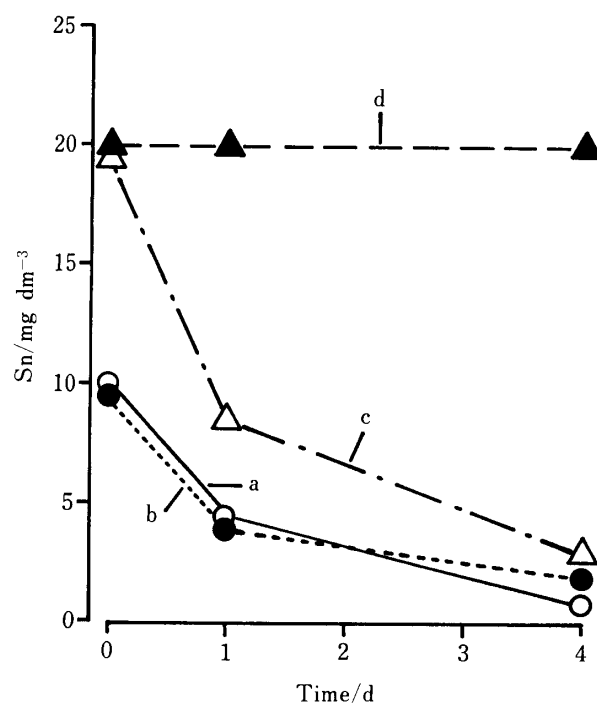


Fig. 5 Changes of Sn in a synthetic iron-zinc alloy plating solution with the addition of Fe(III) (1 g dm^{-3})

(a) Sn(II); (b) Sn(IV); (c) Sn(II) + Sn(IV); (d) total Sn (initial: Sn(II) = 10 mg dm^{-3} ; Sn(IV) = 10 mg dm^{-3})

を添加し, 大気中に放置した場合の Sn(II), Sn(IV), Sn(II) と Sn(IV) の和及び Total Sn の経時変化を示す. Total Sn は変化なくほぼ添加量に等しい値が定量された. Sn(II) と Sn(IV) は時間と共に減少し, Sn(II) と Sn(IV) の和と Total Sn の差, すなわち加水分解 Sn は増加した.

Sn(II) の減少は Fig. 4 に比べると速い. これは, めっき液中の Fe(III) によって Sn(II) が酸化され, Sn(IV) になるためと考えられる. 又, 加水分解 Sn の増加速度も Fig. 4 よりも大きい. これは, Fig. 4 に比べると加水分解しやすい Sn(IV) 濃度が高いためと考えられる.

以上, 今回確立した Sn(II), Sn(IV) 及び Total Sn

定量法を用いれば, 鉄-亜鉛めっき液中 Sn(II), Sn(IV) 及び加水分解 Sn の濃度変化を定量的に把握できることを示した.

文 献

- 1) 若野 茂, 浅野和夫, 迫田章人, 蔵保浩文, 村山順一郎: 鉄鋼, **69**, S339 (1983).
- 2) 鈴木一郎, 延壽寺政昭: 鉄鋼, **71**, S442 (1985).
- 3) 蔵保浩文, 猪熊康夫: 分析化学, **37**, 623 (1988).
- 4) A. J. Bard: *Anal. Chem.*, **34**, 266 (1962).
- 5) S. Glodowski, Z. Kublik: *Anal. Chim. Acta*, **130**, 133 (1981).
- 6) 日本化学会編: “化学便覧基礎編 (改訂 2 版)”, p. 801 (1975), (丸善).
- 7) 日本化学会編: “化学便覧基礎編”, p. 649 (1966), (丸善).



Voltammetric determination of tin(II), tin(IV) and hydrolyzed tin in iron-zinc alloy plating solutions. Hirofumi KURAYASU* and Yasuo INOKUMA** (*Iron and Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.; **Sumitomo Metal Technology, Inc., 1-8, Fusochō, Amagasaki-shi, Hyogo 660)

A method for determining Sn(II), Sn(IV) and hydrolyzed Sn has been developed in order to clarify the behavior of Sn in iron-zinc alloy plating solutions. Sn(II) was determined by differential-pulse anodic stripping voltammetry after reducing Fe(III) with ascorbic acid and masking Sn(IV) with H₃PO₄. Sn(IV) was determined by differential-pulse voltammetry in a Pyrogallol-HClO₄ solution with correction for the overlapping peak of Sn(II). The total Sn was determined by differential-pulse anodic stripping voltammetry after dissolving hydrolyzed Sn with HCl and oxidizing Sn(II) with H₂O₂. Hydrolyzed Sn was calculated as the difference between the total Sn and Sn-ions {Sn(II)+Sn(IV)}. Sn(II), Sn(IV) and the total Sn in an iron-zinc alloy plating solution containing 10 mg dm⁻³ of Sn(II) and 10 mg dm⁻³ of Sn(IV) were determined with a relative standard deviation of about 5%. The present method revealed that Sn(II) was appreciably stable in plating solutions. In addition, it was found that the presence of Fe(III) in the plating solutions accelerated the oxidation of Sn(II) to Sn(IV), which was finally hydrolyzed.

(Received November 19, 1992)

Keyword phrases

determination of Sn(II), Sn(IV) and hydrolyzed Sn; differential-pulse voltammetry; differential-pulse anodic stripping voltammetry; changes of Sn in iron-zinc alloy plating solutions.