

めっき液  
エッチング液クロムめっき液中の無水クロム酸 (CrO<sub>3</sub>) と  
三価クロム (Cr<sup>3+</sup>) の定量

## 1. 測定の概要

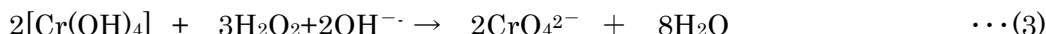
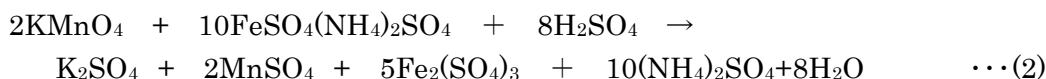
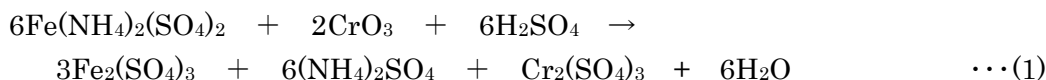
クロムめっき液の管理分析は、製品の仕上がりの良し悪しを左右する大切な作業で、一般に使用されるクロムめっき液の分析成分としては、以下に示す 5 成分が挙げられます。

- ① 無水クロム酸(CrO<sub>3</sub>)
- ② 三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)
- ③ 硫酸
- ④ フッ化物
- ⑤ 鉄

本稿では、これらの中で最も大切な分析項目である無水クロム酸と三価クロムの分析例についてご紹介します。

無水クロムの測定は、試料希釈液を硫酸酸性として、過剰の硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)を一定量加え、無水クロム酸と硫酸第一鉄アンモニウムは(1)式のとおり反応させ、未反応分の硫酸第一鉄アンモニウムを、(2)式により過マンガン酸カリウム標準液で滴定してクロム酸を求めます。

三価クロムの測定は、試料希釈液に水酸化ナトリウムを加えて pH12 以上に調整し、過酸化水素を加えて(3)式のとおり三価クロムを六価クロムへ酸化します。過剰の過酸化水素を煮沸して完全に分解し、硫酸酸性として過剰の硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)を一定量加え、未反応分の硫酸第一鉄アンモニウムを過マンガン酸カリウム標準液で滴定して総クロム量(無水クロム酸として)を求めます。求めた総クロム量から事前に求めた無水クロム酸を差し引くことで三価クロムを算出します。



## 2. 装置構成および試薬

### (1) 装置構成

本体	: 平沼自動滴定装置	COM シリーズ
オプション	: ビュレット 1 台	
電極	: 白金電極 PT-301	IE-2 へ接続
	: 比較電極 RE-201	RE-2 へ接続

### (2) 試薬

滴定液	: 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム標準液
添加液	: 10%水酸化ナトリウム溶液 適量
	水酸化ナトリウム 10g を純水に溶解して 100mL とする。
	: 30%過酸化水素水(市販品) 3mL

- : 3mol/L 硫酸溶液 10mL  
硫酸(特級)166.9mLを純水 500mLにゆっくり加えて混合し、室温まで冷却後、純水を加えて 1000mLとする。
- : 0.1mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)(ビュレット 2により 15mL 自動分注)  
硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 40g を硫酸溶液(硫酸(特級)30mL を純水 300mL にゆっくり加えて混合し、室温まで冷却したもの)に溶解し、純水を加えて 1000mLとする。

### 3. 測定手順

#### (1) ブランクの測定

- ① 純水 90mL および 3mol/L 硫酸溶液 10mL を 200mL ビーカに入れます。
- ② 電極を浸漬して滴定を開始させます。滴定開始後、0.1mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)15mL を自動分注します(オプションビュレット 2)。
- ③ 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム標準液(ビュレット 1)で滴定を行ない、得られた滴定値の平均値を無水クロム酸および三価クロムの測定におけるブランクへ入力してください。

#### (2) 無水クロム酸の測定

- ① 試料 10mL をホールピペットを用いてメスフラスコ 50mL に採取し、純水を加えて 100mL とします。これを試料希釈液と呼びます。
- ② ビーカ 200mL に試料希釈液 1mL をホールピペットを用いて採取します。なお、実際に採取される試料量としては 0.2mL となります。
- ③ 純水 90mL および 3mol/L 硫酸 10mL を加えます。
- ④ 電極を浸漬して滴定を開始させます。滴定開始後、0.1mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)(ビュレット 2)15mL を自動分注後、0.02mol/L 過マンガン酸カリウム標準液(ビュレット 1)により滴定します。

#### (3) 三価クロムの測定

- ① ビーカ 200mL に上記 (2) 無水クロム酸の測定で調製した試料希釈液 1mL をホールピペットを用いて採取します。
- ② 純水 40mL を加えて、10%水酸化ナトリウム溶液を pH12 以上になるまで加えます。
- ③ 過酸化水素 3mL を加えます。
- ④ 純水 100mL を加えて時計皿をして、液量が 100mL 以下になるまでホットプレートで加熱します。
- ⑤ 室温まで冷却後、時計皿およびビーカ上部の壁面を少量の純水で洗浄し、3mol/L 硫酸 10mL を加えます。
- ⑥ 電極を浸漬して滴定を開始させます。滴定開始後、0.1mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)(ビュレット 2)15mL を自動分注後、0.02mol/L 過マンガン酸カリウム標準液(ビュレット 1)により滴定します。

## 4. 測定条件例および測定結果

### 滴定条件例

#### (1) ブランクの測定

##### ① 0.1mol/L 硫酸第一鉄アンモニウムの分注

コンディションNo.	1
メソッド	分注
ビュレットNo.	2
スタートタイム	0 秒
分注量	15 mL

##### ② 過マンガン酸カリウムによる滴定

コンディションNo.	2	コンスタントNo.	2	制御モードNo.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.0000 mL	山越タイム	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0.0000 mL	滴加係数	5
アンプNo.	2	M:滴定液濃度	0.0200 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.0000	待ち時間	5 秒
スタートタイム	30 秒	K:係数1	0.000	待ち感度	3 mV
連続滴加mL	12 mL	L:係数2	0.000	ビュレット速度	2
反応タイム	30 秒	結果単位	mL	最小滴加量	40
検出開始mL	0.5 mL	計算式	D		0.05 mL
検出感度	1000	小数点以下桁数	3		
過滴加mL	0.2 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	20 mL				

#### (2) 無水クロム酸の測定

##### ① 0.1mol/L 硫酸第一鉄アンモニウムの分注

コンディションNo.	1
メソッド	分注
ビュレットNo.	2
スタートタイム	0 秒
分注量	15 mL

##### ② 過マンガン酸カリウムによる滴定

コンディションNo.	3	コンスタントNo.	3	制御モードNo.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.2000 mL	山越タイム	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	14.9840 mL	滴加係数	5
アンプNo.	2	M:滴定液濃度	0.0200 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.0000	待ち時間	5 秒
スタートタイム	0 秒	K:係数1	166.667	待ち感度	3 mV
連続滴加mL	0.5 mL	L:係数2	0.000	ビュレット速度	2
反応タイム	30 秒	結果単位	g/L	最小滴加量	40
検出開始mL	0.2 mL	計算式	(B-D)*K*M*F		0.05 mL
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加mL	0.2 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	20 mL				

(3) 三価クロムの測定

① 0.1mol/L 硫酸第一鉄アンモニウムの分注

コンディションNo.	1
メソッド	分注
ビュレットNo.	2
スタートタイマ	0 秒
分注量	15 mL

② 過マンガン酸カリウムによる滴定

コンディションNo.	3	コンスタントNo.	3	制御モードNo.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.2000 mL	山越タイマ	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	14.9840 mL	滴加係数	5
アンプNo.	2	M:滴定液濃度	0.0200 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.0000	待ち時間	5 秒
スタートタイマ	0 秒	K:係数1	166.667	待ち感度	3 mV
連続滴加mL	0.5 mL	L:係数2	0.000	ビュレット速度	2
反応タイマ	30 秒	結果単位	g/L	最小滴加量	40
検出開始mL	0.2 mL	計算式	(B-D)*K*M*F		0.05 mL
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加mL	0.2 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	20 mL				

③ 三価クロム酸の算出

コンディションNo.	4	コンスタントNo.	4
メソッド	計算	S:試料量	0.2000 mL
		B:ブランクmL	0.0000 mL
		M:滴定液濃度	0.0000 mol/L
		F:ファクタ	1.0000
		K:係数1	126.130
		L:係数2	0.520
		結果単位	g/L
		計算式	(CA-K)*L
		小数点以下桁数	4
		自動入力先パラメータ	無し

## 測定結果

### ブランクの測定結果

測定回数	滴定値 (mL)	統計計算結果	
1	15.005	平均値	<b>14.984 mL</b>
2	14.962	標準偏差	0.030 mL
		変動係数	0.203 %

### 無水クロム酸(CrO<sub>3</sub>)の測定結果

測定回数	試料量 <sup>1)</sup> (mL)	滴定値 (mL)	無水クロム酸 (g/L)	統計計算結果	
1		7.434	125.834	平均値	<b>126.13 g/L</b>
2	0.2	7.398	126.434	標準偏差	0.42 g/L
				変動係数	0.34 %

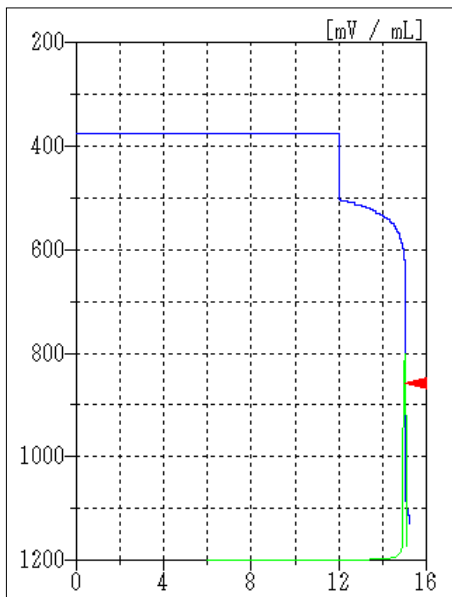
1) 試料の5倍希釈液を1mL採取した。

### 三価クロムの測定結果

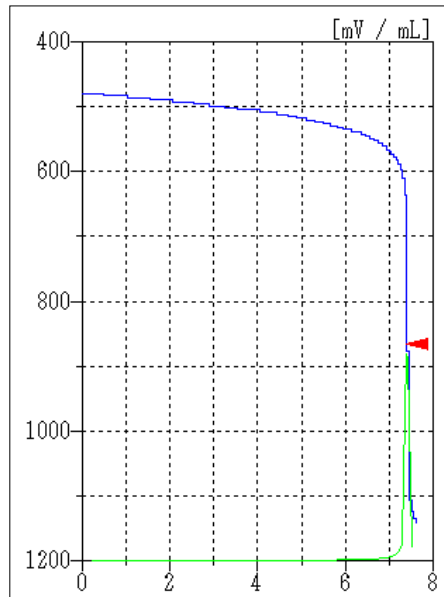
測定回数	試料量 <sup>1)</sup> (mL)	滴定値 (mL)	総クロム量 (g/L)	三価クロム (g/L)	統計計算結果	
1		7.238	129.100	1.5444	平均値	<b>1.61 g/L</b>
2	0.2	7.223	129.350	1.6744	標準偏差	0.09 g/L
3					変動係数	5.71 %

1) 試料の5倍希釈液を1mL採取した。

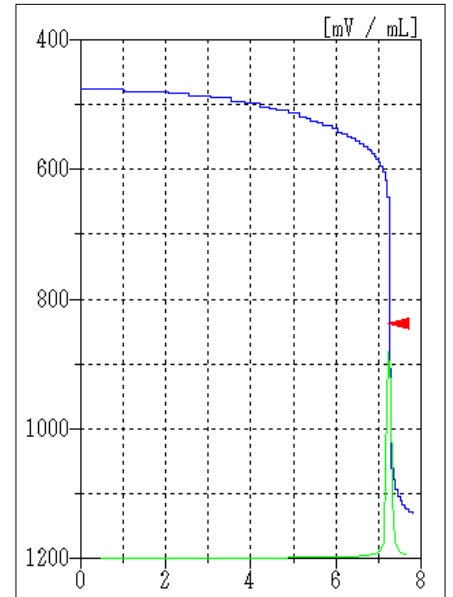
## 滴定曲線例



ブランクの測定



無水クロム酸の測定



三価クロムの測定

## 5. 摘要

### (1) 前処理上の注意について

総クロム量の測定では、過酸化水素水による三価クロムの六価クロムへの酸化後に、残留する過酸化水素の加熱除去が不十分となると測定に正の誤差を生じます。測定誤差を防ぐためには、十分な加熱処理を行って過酸化水素を除去することが重要です。

### (2) 逆滴定の注意事項

本測定は、逆滴定による測定のため、添加される硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)の精度が測定精度に影響します。本稿ではビュレットによる自動分注によって精度向上を行っております。

また、硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)は、不安定な試薬で空気酸化により濃度低下を生じます。適宜、ブランク測定を実施してブランク値の確認を行うことが重要です。

キーワード：めっき液、クロムめっき液、無水クロム、総クロム、三価クロム、六価クロム