

(502) Zn-Fe合金電気メッキ浴中 Fe²⁺, Fe³⁺の高精度迅速分析法の開発

新日本製鐵(株) 分析研究センター ○小野昭紘 大坪孝至
電化光(株) 緑川正博

1. 緒言

Zn-Fe合金メッキは、優れた塗装耐食性を有する自動車用鋼板のメッキ技術として開発され、活用されている。鋼板へのメッキの厚さおよびメッキ層の成分組成を一定範囲内にコントロールするために、浴組成の管理が重要である。ここでは、不溶性電極法を採用する場合に特に必要となるFe²⁺およびFe³⁺を形態別に高精度でしかも迅速に分析する方法について検討した。

2. オンライン分析装置の試作

試作したFe²⁺, Fe³⁺ オンライン分析装置の概略の構成をFig.1に示した。本装置は、次の各操作によってすべて自動的にFe²⁺あるいはFe³⁺の分析を実施する。

- (1) メッキ浴試料の一定量を定流量ポンプとサンプリングコイルによって計量し、0.5M硫酸と共に反応容器に移す。
- (2) 試料溶液を攪拌しながらKMnO₄溶液あるいはTiCl₃溶液を一定流速で注入して滴定する。
- (3) 試料溶液の電位変化を電極によって測定し、予め設定した終点電位を基準に終点を判定し、滴定液注入ポンプを停止する。
- (4) 滴定液注入ポンプの作動時間から滴定液注入量に相当するFe²⁺あるいはFe³⁺の含有率を算出する。
- (5) 反応容器中の滴定残液を排出し、再び(1)の操作にもどり、次の試料の分析を行う。

3. 実験結果

- (1) 滴定液としては、Fe²⁺にはKMnO₄溶液が、Fe³⁺にはTiCl₃溶液が適していた。
- (2) 合成メッキ浴を対象に20~30回繰り返してオンライン分析した結果、Fe²⁺(約76g/l)およびFe³⁺(約13g/l)の値は手操作分析結果(Fe²⁺:KMnO₄滴定法, Fe³⁺:EDTA滴定法)とよく一致した。定量精度(R.S.D)は、Fe²⁺の場合試料採取量1.2~2.5ml(滴定時間46~130s)の範囲で0.5~0.7%(Fig. 2)であり、Fe³⁺の場合試料量2.5~10.7ml(滴定時間28~112s)の範囲で0.4~0.7%であり、手操作定量精度と比べ良好であった。

- (3) 全分析所要時間については、Fe²⁺の場合試料採取量を1.8mlにすれば100~120sの、Fe³⁺の場合試料量を5.6mlにすれば約90sの短時間ですみ、その時の定量精度(R.S.D)もそれぞれ0.4~0.7%および約0.5%に抑えることができる。

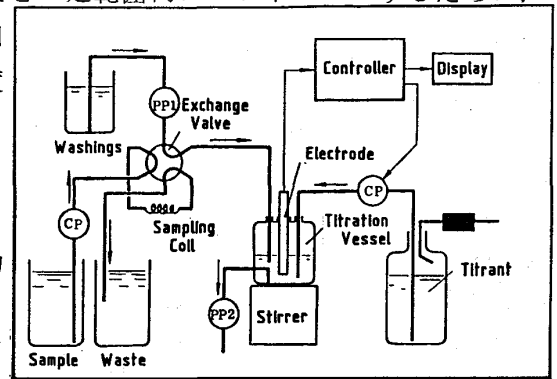


Fig.1 Schematic diagram of on-line analytical system for Fe²⁺ or Fe³⁺ in plating solution

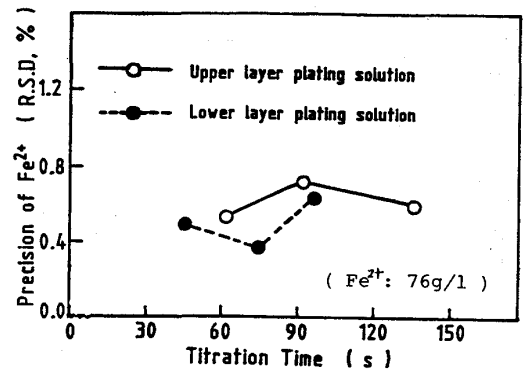


Fig.2 Relation between KMnO₄ titration time and relative standard deviation of Fe²⁺

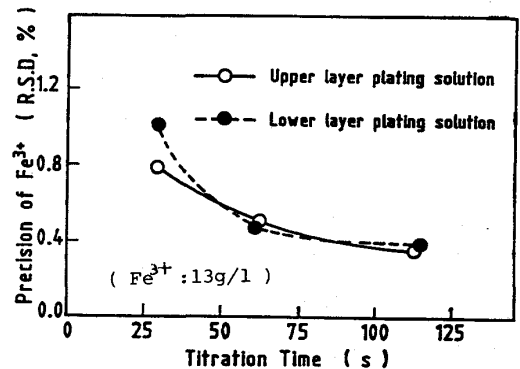


Fig.3 Relation between TiCl₃ titration time and relative standard deviation of Fe³⁺