

イオンクロマトグラフィーによる無電解ニッケルめっき液中の還元剤（次亜リン酸）の定量

上條 幹人

Ion Chromatographic Determination of Reduction Reagent (Hypophosphite) in the Electroless Nickel Plating Bath

Mikito KAMIJO

要 約

無電解ニッケルめっき液中の次亜リン酸を、イオンクロマトグラフィーにより測定した。その結果陰イオン分析用カラムを使用して測定すると、次亜リン酸と保持時間の重なる乳酸およびプロピオン酸が大きく妨害することが判明した。そこで有機酸分析用カラムを使用して、予め妨害物質の乳酸およびプロピオン酸の濃度を測定しておき、この濃度における陰イオン分析でのピーク高さを求め、次亜リン酸のピーク高さから差し引くことにより定量を行った。この方法により調整しためっき液中に乳酸およびプロピオン酸を加えて次亜リン酸を定量した結果、加えた次亜リン酸とほぼ一致した値が得られた。又この時のくり返し精度は、相対標準偏差が1.5~2.0%であった。

1. はじめに

次亜リン酸の測定については、前報¹⁾にて報告したフローインジェクション法の他に、児島らの等速電気泳動法²⁾、田中らによるイオンクロマトグラフィー³⁾が報告されている。中でもイオンクロマトグラフィーは、1975年に開発された新しい分析方法であるが、複雑な前処理なしで、少量のサンプルから陽イオン種あるいは陰イオン種等の数種のイオンを高感度 (ppbレベル) に、しかも迅速同時分析できることから、環境分析分野、医学、医薬品分野、食品化学分野、工業用プラント維持管理等に活用され報文数も多い^{4)~6)}。表面処理関係でも野々村⁷⁾増井ら⁸⁾による報文にもあるように、近年の厳しい品質管理の要求に応える分析機器として活用されている。又ハード面でも分離カラムの高性能化あるいは、再生カラムがファイバープレッサーからメンブランプレッサーになるなど種々の面で高性能化、高機能化されている⁹⁾。このイオンクロマトグラフィーを使用して、無電解ニッケルめっき液中の次亜リン酸の分析を行い、妨害物質の究明とその対策について検討したので報告する。

2. 実 験

2-1 使用機器

イオンクロマトグラフィーはDionex QICを使用した。カラムはDionex製の陰イオン分析用ガードカラムHPIC-AG 4 A、分離カラムHPIC-AS 4 A、除去カラムAMMS-1を、又有機酸分析用分離カラムIIPIC-AS 1、除去カラムAMMS-ICEをそれぞれ連結して用いた。

検出した出力は、日立製QPD56レコーダーに記録した。試薬の希釈操作には、ギルソン製ピペットマンP-5000を、又サンプルの導入にはテルモ製2.5mlシリンジを使用した。

2-2 試 薬

溶離液の4 mM炭酸ナトリウム - 2 mM炭酸水素ナトリウムは、和光純薬工業製特級試薬を純水に溶解して作製した。又2 mMオクタン sulfon酸は、Dionex製0.1Mの同溶液を純水で希釈して作製した。

再生液の2.5mN硫酸は、和光純薬工業製特級試薬を、又5 mM水酸化テトラブチルアンモニウムは、同製液体クロマトグラフ用0.5Mの同溶液を

それぞれ純水に希釈して作製した。次亜リン酸は、同製特級試薬次亜リン酸ナトリウム一水和物を用い、他の試薬はどれも特級品を使用した。

2-3 測定方法

試料は50ppm以下に調整し、サンプリンググループから注入した。定量は、レコーダーから得られたクロマトグラムピーク高さから検量線を作成して求めた。分析条件を表1、2に示す。

Table 1 Analytical conditions for anions

Method	Anions
Eluent	4mM Na_2CO_3 +2mM NaHCO_3
Flow rate eluent	1.8ml/min
Scavenger	2mN H_2SO_4
Flow rate Scavenger	8.5ml/min
Sample solution injected	100 $\mu\ell$
Detector	conductivity detector 100 μs

Table 2 Analytical conditions for organic acid

Method	Organic acid
Eluent	0.2mM octan sulfonic acid
Flow rate eluent	0.8ml/min
Scavenger	5mM $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{NOH}$
Flow rate scavenger	8.5ml/min
Sample solution injected	100 $\mu\ell$
Detector	conductivity detector 10 μs

3. 結果と考察

3-1 陰イオンの分析

陰イオン分析における溶離液濃度と保持時間との関係は、濃度が高くなるにしたがい短くなるが、余り濃くするとリン酸と硝酸が重なるなど、分離が難しくなってくる。今回の次亜リン酸の測定では、田中⁹⁾らの濃度(2.4mM炭酸ナトリウム-3mM炭酸水素ナトリウム)より高めの4mM炭酸ナトリウム-2mM炭酸水素ナトリウムとして保持時間を短くした。これは、次亜リン酸だけに注目すれば2分以内で分析が可能であるが、1回の

測定に他のイオン(亜リン酸、硫酸)なども検出され時間がかかるため、保持時間を短くして分析操作の短縮を図った。この濃度においては、めっき液中に含まれる陰イオンは充分に分離可能であった。2-3の分析条件における陰イオンクロマトグラムの一例を図1に示す。

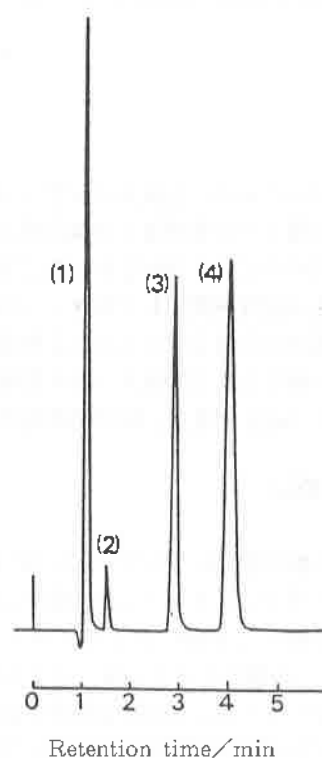


Fig 1 Chromatogram of anions in the electroless Nickel plating bath

- (1) Hypophosphite
- (2) Chloride
- (3) Phosphite
- (4) Sulfate

3-2 有機酸の影響

無電解ニッケルめっき液の中には、錯形成剤として種々の有機酸が含まれている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで有機酸の中で一般に使用されている6種類(乳酸、プロピオン酸、リンゴ酸、コハク酸、クエン酸、酢酸)について2-3の陰イオン分析条件により、次亜リン酸及ぼす影響を調べた。すなわち、次亜リン酸25ppm含む溶液に6種類の有機酸を25ppm、

Table 3 Interference of diverse organic acids on hypophosphite

Diverse organic acids added/ppm	Found/ppm	Relative error %
Lactic acid	25 34.1 50 42.9	+36 +72
Propionic acid	25 26.2 50 27.1	+4.0 +8.0
Malic acid	25 25	0
Sodium sacinate	25 25	0
Sodium citrate	25 25	0
Sodium acetate	25 25.4	+1.6

NaH₂PO₃ · H₂O : 25ppm

50ppm混合させた時の次亜リン酸の濃度をピーク高さから求めた。その結果を表3に示す。このように乳酸、プロピオン酸、酢酸がプラスの誤差を与えた。特に乳酸の影響が大きく、50ppmの混合時では相対誤差が72%の増加となった。この3種類について、それぞれの保持時間を測定したところ、いずれも1分～1分10秒の間であり、次亜リン酸の保持時間(R. T=1' 5")と重なることが確かめられた。3種類の中で相対誤差の大きい乳酸とプロピオン酸については、25ppmと50ppmについて実験したが、濃度の増加に対応した影響が見られた。

そこで乳酸およびプロピオン酸が混合した溶液の正確な分析方法について検討した。

この分析条件における乳酸およびプロピオン酸の検量線を作成したところ、いずれも0～50ppmの範囲で $Y_{La}=1.31X$ 、 $Y_{Pr}=0.33X$ (Y: mm、X: ppm)の直線関係が得られた。又次亜リン酸と乳酸およびプロピオン酸の混合溶液のピーク高さは、次亜リン酸のみによるピーク高さと、乳酸およびプロピオン酸のみのピーク高を合せた高さと同じになることが確かめられた。このことから乳酸およびプロピオン酸の濃度が明らかとなれば、検量線からピーク高さを求め、次亜リン酸のピーク高さから差し引くことにより定量できることが推察された。

3-3 有機酸の分析

乳酸およびプロピオン酸を分析するため、有機酸分析用カラムを使用し、2-3の分析条件で6

種類の有機酸25ppmの濃度における保持時間を測定した。その結果6種類共異なった保持時間であったので6種類を混合して測定した。そのクロマトグラムを図2に示す。このようにこの条件では乳酸(R. T: 9' 10")、プロピオン酸(R. T: 15' 30")が十分に分離できた。又めっき液中に含まれる硫酸、次亜リン酸、亜リン酸等の無機酸は、いずれも6分位で溶離され乳酸、プロピオン酸の分析に影響が無かった。この条件における乳酸およびプロピオン酸の検量線は、いずれも0～50ppmの範囲で $Y_{La}=1.05X$ 、 $Y_{Pr}=3.3X$ (Y: mm、X: ppm)の直線関係となった。

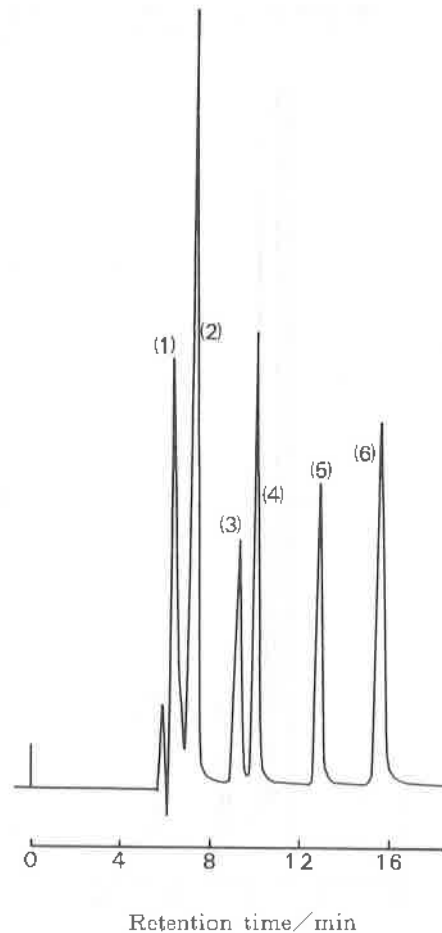


Fig 2 Chromatogram of organic acid

- | | |
|----------------------|-------|
| (1) Sodium citrate | 25ppm |
| (2) Malic acid | " |
| (3) Lactic acid | " |
| (4) Sodium succinate | " |
| (5) Sodium acetate | " |
| (6) Propionic acid | " |

3-4 めっき液への適用

調整しためっき液に乳酸およびプロピオン酸を加え、この濃度補正による次亜リン酸の分析を行った。すなわち一般的なめっき液である硫酸ニッケル15g、次亜リン酸ナトリウム25g、酢酸ナトリ

Table 4 Measurement of hypophosphite Concentration by organic acid correction

Organic acid (g/l)	Hypophosphite (g/l)	R. S. D (%)	Relative error (%)	
Lactic acid	25	25.2 (n=4)	1.5	+0.8
	50	25.4 (n=4)	1.8	+1.6
Propionic acid	25	24.2 (n=3)	1.7	3.2
	50	24.4 (n=3)	2.0	-2.4

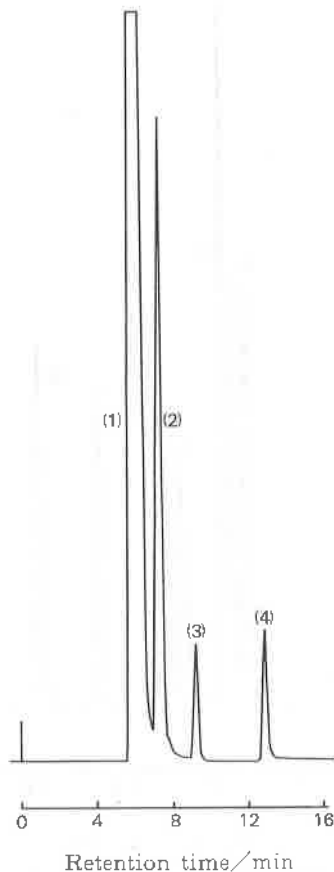


Fig 3 Chromatogram of organic acid in the electroless Nickel plating bath

- (1) Inorganic acid
- (2) Malic acid
- (3) Lactic acid
- (4) Acetate

ウム10g、リンゴ酸10gを水に溶解し、この溶液中に乳酸およびプロピオン酸をそれぞれ25g、50g加え1ℓとした。このめっき液を1000倍に希釈して、乳酸およびプロピオン酸を分析し、補正によって次亜リン酸の定量を行った。その結果を表4に示す。このように加えられた次亜リン酸とほぼ一致した値が得られた。くり返し精度も3~4回の測定で相対標準偏差が1.5~2.0%と良好であった。

この方法により、県内企業2社のめっき液を分析した。めっき液は1000倍に希釈して、有機酸を分析したクロマトグラフの一例を図3に示す。このグラフから乳酸は認められるもののプロピオン酸の検出はなく、2社のめっき液とも乳酸の補正により定量した。その結果を表5に示す。表には補正前の濃度と相対誤差を示した。

このように、補正しない場合はA社では12%~15.6%と高目に、又B社では乳酸が多いため24.5%~52.7%とかなり高目に測定されることが明らかとなった。又いづれのサンプルもくり返し精度は0.35%~1.7%と良好であった。

Table 5 Measurement of hypophosphite concentration in electroless Nickel plating bath

Sample No	g/l	R. S. D (%)	Hypophosphite	
			Before correction	Relative error (%)
A-1	31.7 (n=4)	1.5	35.5	+12.0
2	31.2 (n=4)	1.2	35.5	+13.8
3	32.0 (n=4)	1.6	37.0	+15.6
4	37.5 (n=4)	1.7	43.0	+14.7
5	41.0 (n=4)	1.2	47.0	+14.6
B-1	22.9 (n=3)	0.35	28.5	+24.5
2	21.2 (n=4)	1.2	27.7	+30.7
3	17.5 (n=3)	1.2	24.0	+37.1
4	15.1 (n=3)	1.1	21.6	+43.0
5	14.8 (n=3)	0.84	21.3	+43.9
6	13.1 (n=3)	0.44	20.0	+52.7

Sample dilution 1/1000

4. おわりに

一般に使用されている陰イオンカラムにより次亜リン酸を測定したところ、乳酸およびプロピオ

ン酸が大きく妨害することが明らかとなった。そこで補正法について検討を行なったところ、分析値および分析精度とも良好であったので実際のめっき液に適用してみた。その結果、補正しない場合には10~50%高めに測定されていることが明らかとなった。

文 献

- 1) 上條幹人、鮎沢信家：山梨県工業技術センター研究報告、Vol2 (1988) P78
- 2) 児島佳世子、八木孝夫：金属表面技術、36、104 (1985)
- 3) 田中孝、日色和夫、川原昭宣、脇田慎一：分析化学、32、771 (1983)
- 4) 及川紀久雄、斉藤浩子：ぶんせき、2、94 (1982)
- 5) 花岡譲：ぶんせき、3、162 (1986)
- 6) 佐藤寿邦：ぶんせき、8、575 (1988)
- 7) 野々村誠：実務表面技術、34、5、13 (1987)
- 8) 増井寛二、野村毅：金属表面技術、39、9、38 (1988)
- 9) 中小企業事業団、金属表面技術協会編：表面処理の計測技術、日刊工業新聞社 (1985)、P153
- 10) 斉藤絃一訳：イオンクロマトグラフィー、産業図書 (1985)
- 11) 神戸徳蔵：無電解めっき、槇書店 (1985)、P18
- 12) 丸山清、毛利秀明：機能めっき、日刊工業新聞社 (1984)、P128