

精密部品の品質向上に関する研究 (第1報)

—無電解ニッケルめっきにおける還元剤の簡易分析器の試作—

上 條 幹 人・鮎 沢 信 家

Studies on the Improvement in Quality of Precision Parts (Part I)

—A Simplified Analyser for Electroless Ni plating of Reduction Reagent—

Mikito KAMIJOU, Nobuie AYUZAWA

要 約

無電解ニッケルめっき液中の次亜リン酸を、フローインジェクション (FIA) システムによる簡易分析器を試作して分析した。次亜リン酸は、ヨウ素酸カリウムと反応し、ヨウ素を生成する。この生成したヨウ素の吸光度を測定することにより次亜リン酸が定量できた。検出器には、ダブルビーム方式のフローセルを用い、460nmの波長で測定した。この簡易分析器を用いてめっき液を分析したところ、次亜リン酸として10~30g/lの範囲で5分以内に測定ができた。次亜リン酸15.2g/lを含む試料を5回測定した繰り返し精度は、相対標準偏差で1.0%と再現性も大変良好であった。この装置を実際のめっき工場に適用したところ、液変化を把握することができ液管理として充分使用できることがわかった。

1. はじめに

最近の表面処理は表面に導電性、はんだ付け性、耐摩耗性等を持たせたいいわゆる機能めっきがさかに行われている。なかでも無電解ニッケルめっきは多くの優れた特徴を有するところから、ここ数年電子部品を始めとして広く活用されてきている。しかしこのめっきは、電解めっきに比べると液の濃度変化が大きくコストが高い。このため、めっきの品質に影響を与える析出速度を一定に保つには、めっき液の濃度管理が重要となる。濃度変化の大きいものとしてニッケル、次亜リン酸、水素イオンの中でニッケル及び水素イオンは吸光度、並びにキレート滴定、pH計等により容易に測定が可能である。しかし次亜リン酸は測定が難しく、イオンクロマトグラフィー¹⁾、等速電気泳動法²⁾などの機器分析が提案されているだけである。そこでこの次亜リン酸を迅速、簡便に測定する方法を種々検討した結果、FIA法を用いる分析法を見い出した³⁾。このFIAシステムを応用して簡易分析器を試作し、実際のめっき液に適用してみたのでその結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 装置及び試薬

装置

マイクロポンプ：日本精密科学SP-Y

自記分光光度計：島津MSP-5000

ウォーターバス：サーモニクス model M-3

記録計：日立QPD56

インジェクションバルブ：日本精密科学製六方バルブ (テフロン製)

イオンクロマトグラフィー：Dionex QIC

試薬

次亜リン酸、亜リン酸塩は和光純薬特級次亜リン酸ナトリウム一水和物、同亜リン酸二ナトリウムを用いた。金属イオン (亜鉛、鉄、銅、鉛) は和光純薬原子吸光分析用標準液を用いた。又他の試薬はすべて特級を用いた。

2-2 測定方法

用いた測定システムを図1に示す。0.12Mのヨウ素酸カリウムと1Nの硫酸の混合液をマイクロポンプで一定量 (0.7ml/min) 流しておき、インジェクションバルブからサンプルを70μl注入する。サンプル中の次亜リン酸は、ヨウ素酸カリウムと混合しながら40°Cの反応コイルの中で反応し、ヨウ素を生成する。このヨウ素の吸光度をフローセルを用いた検出器で測定する。この吸光度

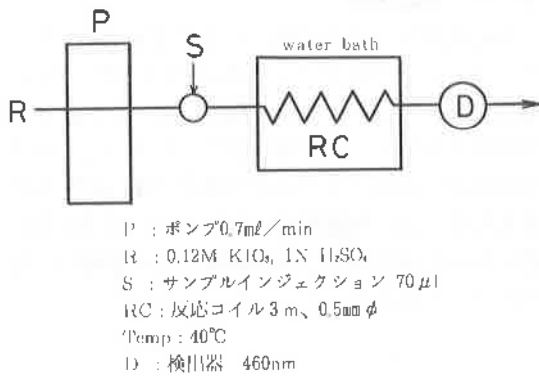


図1 分析構成図

は、レコーダーに記録し、あらかじめ作成しておいた検量線から次亜リン酸の濃度を算出する。

2-3 検出器の製作

測定方法は、フローセルを通過する溶液の吸光度を安定に検出するため、光源のタングステンランプからの光を2つに分けるダブルビーム方式とした。フローセルの内径は感度を向上させるためできるだけ小さい径の1mmを使用した。フローセルを通過した光は、リニアリティーに優れたフォトダイオードを使用して電気信号に変換し、増幅回路、割算回路を経てベールの法則に従うよう対数変換回路へ、そして濃度変換回路から電圧として出力した。製作した検出器の仕様、構成図を表1、図2に、又簡易分析器の外観を写真1に示す。

表1 検出器の仕様

電源	AC100V、50Hz
大きさ	幅250×奥行180×高さ160
重量	2 kg
光源	Wランプ 6V、0.15A
セル	マイクロフローセル 長さ10mm、内径1mm
分光器	干渉フィルター 460nm
出力	吸光度0~1.0、電圧0~1.0V

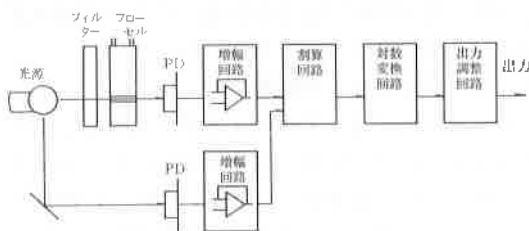


図2 検出器の回路構成

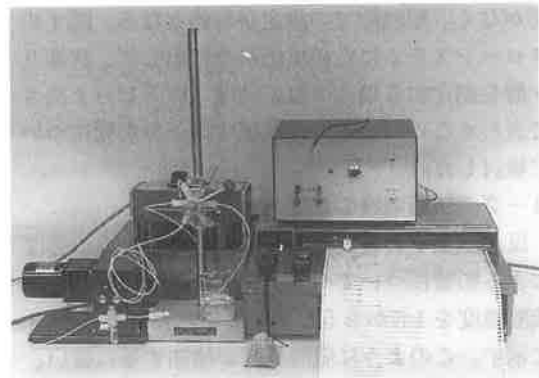


写真1 試作した簡易分析器

3 結果及び考察

3-1 反応速度の測定

ヨウ素酸カリウムと硫酸の混合溶液に次亜リン酸を加えた時、生成するヨウ素の吸収スペクトルは、460nm付近に極大吸収を示す。一方、めっき液中に含まれるニッケルイオンの緑色の極大吸収は395nm付近にあり、ヨウ素の測定波長への影響が少ないことから、今回の実験では460nmで測定を行った。次亜リン酸とヨウ素酸カリウムが反応しヨウ素が生成する過程をバッチシステムにより求めた。その結果を図3に示す。このように、次亜リン酸濃度に対応して生成物のヨウ素も増加している。この測定をフローシステムで行なえば、反応に伴う吸光度変化は、一定時間内に生成した反応生成物の濃度変化を測定していることになるので、このピーク高さは、反応速度（定時間法）を表わすものといえる。このフローシステムによれ

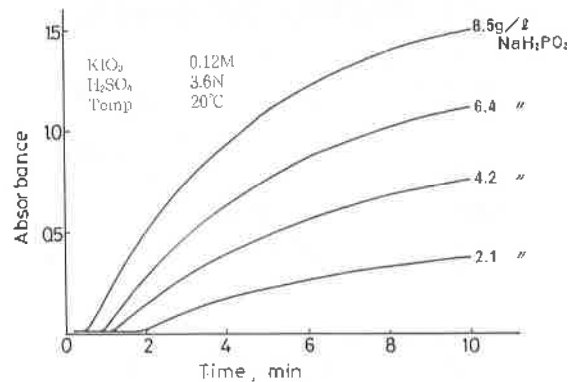


図3 ヨウ素の生成曲線

ば、バッチシステムのように反応の完結を待つ必要がなく、短時間での測定が可能となる。図1のフローシステムにこの反応系を利用して、次亜リン酸を測定する場合の反応速度（以下ピーク高さで表わすことにする）に及ぼす因子の影響について検討した。

3-2 試薬溶液の濃度

反応試薬である硫酸とヨウ素酸カリウムの濃度による影響についてバッチシステムで検討した。硫酸濃度を1Nから5Nまで増加した結果を図4に示す。このように硫酸濃度が増加するに従い、吸光度は増加し反応速度が大きくなっている。フローシステムの場合、硫酸濃度の粘性が流速に影響することや、ポンプの耐食性を考慮して低濃度の1Nにより実験することにした。又ヨウ素酸カリウム濃度を0.06Mから0.12Mに増加した吸光度変化を図5に示す。このように硫酸濃度と同様濃度が高い程反応速度は大きくなっている。この結果からヨウ素酸カリウム濃度は、反応速度が大きく分析感度の高い0.12Mとした。

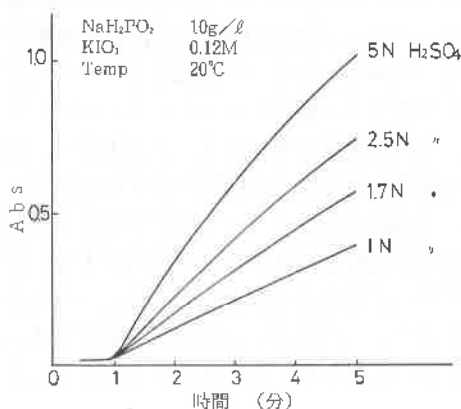


図4 硫酸濃度による吸光度への影響

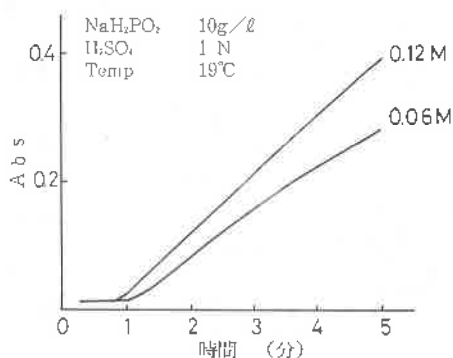


図5 ヨウ素酸カリウム濃度による吸光度への影響

3-3 反応温度

反応速度は一般に温度による影響が大きい⁹⁾。そこで5g/lの次亜リン酸を注入した際の反応温度とピーク高さについて検討した。その結果は図6のとおりであり温度依存性の大きいことが認められた。このことからこの測定では、温度をできるだけ一定に制御する必要があり、今回は分析感度が高く又夏場でも温度調節が容易な40℃により行うことにした。

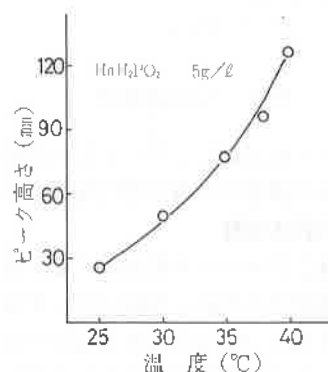


図6 反応速度に及ぼす温度の影響

3-4 流速及び反応コイル長さ

反応速度は、温度、試薬溶液の濃度の他に流速も大きく影響する。そこで次亜リン酸3g/lを含む溶液を用いて流速、反応コイルの長さについて検討した。ポンプ流速を0.4~1ml/minの範囲で変化させるとピーク高さは大きく変化し、0.4ml/minの流速では1ml/minの約3倍のピーク高さを示した。しかし流速が0.4ml/minではピークが現われるまで約3分と時間がかかることから、迅速性、分析感度を考慮し0.7ml/minの流速にて測定することにした。又反応コイルを1.5mから4.5mに変化した場合のピーク高さは、流速変化と同じ傾向を示した。すなわちコイル長が長くなる程反応時間が長くなるためピークは高くなり、測定時間は長くなる。そこで今回の実験では3mの長さで測定を行った。

3-5 共存イオンの影響

めっき反応によって生成する亜リン酸も、ヨウ素酸カリウムとの反応が考えられるため⁹⁾、5g/lの次亜リン酸にモル数で3倍量の30g/lの亜リン酸を共存させ、ピーク高さより影響を調べた。その結果、ピーク高さは変わらず、この実験条件で

は影響が見られなかった。又 $4\text{g}/\ell$ の次亜リン酸に硫酸ニッケル $15\text{g}/\ell$ 、リンゴ酸、コハク酸ナトリウム、酢酸ナトリウムをそれぞれ $3.2\text{g}/\ell$ まで、さらに銅(II)、亜鉛、鉄(III)は 4ppm 、鉛は 5ppm までそれぞれ共存させてもなんら影響が見られなかった。

3-6 めっき液の分析

写真1の分析システムを用い、濃度の異なるめっき液6種類について、繰返し得られた分析シグナルを図7に示す。標準溶液は、次亜リン酸の $1\text{g}/\ell$ 、 $2\text{g}/\ell$ 、 $3\text{g}/\ell$ を用い、この濃度に対応してピークは高くなり再現性もきわめて良好である。次亜リン酸のこの濃度は、めっき液を10倍希釈したとして $10\sim 30\text{g}/\ell$ の濃度範囲となる。通常めっき液中の次亜リン酸の濃度は、 $20\sim 30\text{g}/\ell$ の範囲であるので、検量線の範囲としても充分である。分析時間は、図から4分間に4サンプルのピークが得られ迅速である。実際の測定では、標準試料、サンプルの準で測定を行えば、

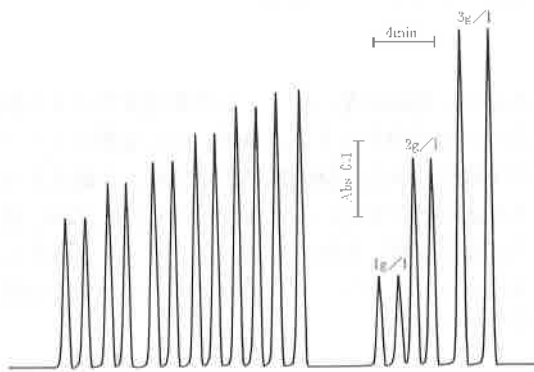


図7 めっき液中の NaH_2PO_2 の分析シグナル

1回の測定に約5分かかることになる。しかし他の方法¹⁾²⁾に比べれば、希釈操作もかなり簡便で迅速である。この方法を用いて県内のめっき工場に適用してみた。建浴時から更新するまでのめっき浴から、時系列にサンプリングをし、イオンクロマトグラフィーと両方で分析を行い相関分析した。その結果を表2に示す。このように分析結果はイオンクロマトグラフィーとよく一致し、相関係数 ($r=0.999$) の高い値となり回帰式としては $Y=1.04X-0.752$ (Y : イオンクロマトグラフィーでの測定値、 X : 本法での測定値) が得られた。

又それぞれの試料の相対標準偏差 (R.S.D)

は、 $0.22\sim 1.3\%$ と再現性もきわめてよく精度の高い分析値が得られた。

表2 時系列によるめっき液の分析

試料	本 法(X)		イオンクロマト
	$\bar{x}(\text{g}/\ell)$	R.S.D(%)	グラフィー ³⁾ (Y)
建浴時	22.9 (n=4)	0.22	22.9 (n=3)
1日後	20.9 (n=4)	1.1	21.2 (n=4)
2日後	17.8 (n=5)	1.0	17.5 (n=3)
3日後	15.2 (n=5)	1.0	15.1 (n=3)
5日後	14.9 (n=4)	1.0	14.8 (n=3)
6日後	13.4 (n=5)	1.3	13.1 (n=3)
$Y=1.04X-0.752$ $r=0.999$			

このことから、品質を安定にするために一定の濃度範囲にするには、この分析値から換算して、次亜リン酸の補給を行えばよいことになり、pH、ニッケル濃度と併せて調節することにより、精度の高い液管理を行うことができた。

4. おわりに

無電解ニッケルめっき液中の次亜リン酸を、ヨウ素酸カリウムと反応させて、生成するヨウ素の吸光度を測定することにより分析が可能となった。この方法を用いて、現場で使用できるコンパクトな簡易分析器を試作し、めっき工場に適用したところ、操作が簡便で迅速にしかも精度よく測定ができ、液管理として充分使用ができた。

本研究を進めるにあたり実験にご指導頂いた山梨大学教育学部教授山根兵先生に深く感謝致します。

文 献

- 1) 田中孝、日色和夫、川原昭宣、脇田慎一：分析化学32、771 (1983)
- 2) 児島佳世子、八木孝夫：金属表面技術、36、104 (1985)
- 3) 上條幹人、山根兵：日本分析化学会第47回分析化学討論会要旨集、群馬 (1986) P35
- 4) 川口信一：化学反応はいかに進むか、化学同人 (1985) P50
- 5) 高木誠司：新巻定性分析化学、南江堂 (1969) P 299