イオンクロマトグラフィーの原理と めっき液組成の分析事例

渡 辺 一 夫*

*日本ダイオネクス㈱ (〒116-0014 東京都荒川区東日暮里 5-17-9)

The Principle of Ion Chromatography and Typical Example of Plating Bath Analysis

Kazuo WATANABE*

*Nippon Dionex K. K. (5-17-9, Higashi-Nippori, Arakawa-ku, Tokyo 116-0014)

Key Words : Ion Chromatography, Plating Bath Analysis

1. はじめに

めっき製品の品質安定化や生産性の向上および事故防止などを目的に「めっき液組成の管理」がおこなわれている。合理的な管理をするためには、建浴時や作業中におけるめっき液組成の分析が必要となるが、分析手法のひとつとして「イオンクロマトグラフィー(IC)」が利用されている^{1),2)}。

近年の多様なめっき技術を支えるためには、分析対象成分として幅広い範囲の多種に及ぶ化学種が挙げられる。例を示すと、めっき速度や電流効率、めっき液の均一電着性などを調整する成分や緩衝剤、支持電解質、アノード溶解によるさまざまな不純物や添加剤、さらには無電解プロセスにおける還元剤の分解物をはじめとした副生成物などである。このように、めっき液組成の管理には多種の成分を高感度に測定することが望まれる。

ICは複数成分を高感度で同時に測定できる点から、「めっき液組成の管理」には大変有用だと考えられ、今後も利用事

例が増加していくと予想される。

ここでは、ICの原理や測定手順を解説し、ICによる各種めっき液の分析例を紹介する。

2. ICの原理と測定手順

2.1 ICの概要

ICは、クロマトグラフィーの原理を用いて液体に含まれるイオン成分を測定する方法である。クロマトグラフィーとは、試料溶液中の各成分を分離して検出、定量をおこなう手法である。また、イオン成分とは水溶液中においてプラスまたはマイナスに荷電する成分であり、塩化物イオンや硫酸イオンなどの陰イオン、ナトリウムイオンや銅、ニッケルなどの陽イオンが挙げられる。さらに、近年では測定条件を最適化することにより、完全にイオン化してはいない化合物も測定可能となっている。

2.2 装置構成

ICの基本構成を図1に示す。装置は、送液部・試料導入

図1 ICの基本構成

図2 分離カラム内の挙動

部・分離部・検出部・記録部で構成されている。

測定中は送液部のポンプが稼動し続けており、あらかじめ設定した溶離液が一定の流速で流れている。そこへ試料導入部の切り替えバルブを利用して、試料が導入される。導入された試料は溶離液によって分離部へ運ばれる。

分離部にはイオン交換方式を利用する例が多く、その場合には「イオン交換樹脂が充填された分離カラム」が用いられる³⁾。ここで、試料に含まれる各成分がイオン強度などにより分離される。図2に分離カラム内における挙動を示す。

この図に示されているように、成分によって分離カラムを通過する速度が異なるので、「試料を導入してから検出部に到達するまでの時間差によって各成分の定性をおこなう。つまり、試料中の塩化物イオンが約4分で検出部に到達する条件設定をしておけば、実試料を導入したときの4分後に検出された信号が「試料中の塩化物による検出量」だということになる。

検出部には電気伝導度や吸光光度を利用することが多く、検出器における信号の大きさが各検出成分の濃度に比例する点を利用する。

記録部では、検出部における信号を2次元の波形図として取り込み、各成分の検出量を試料中の濃度に換算する。代表的な波形図(クロマトグラム)を図3に示す。近年では、記録部にパーソナルコンピュータを用いたワークステーションを利用することが多く、測定結果の記録だけではなく「装置の制御」もおこなわれている。

2.3 分離部と検出部の原理

以上のように、めっき液に含まれる各成分の濃度を定量する過程においては「分離部」と「検出部」の能力や信頼性が大変重要となる。そこで、次にそれぞれの原理を解説する。

2.3.1 分離部

前述のように、分離部にはイオン交換を利用する場合が多い。イオン交換原理においては、各成分のイオン強度や分子としての大きさによって分離部を通過する速度が変わる。図3は陰イオン類の混合溶液を導入したときの測定例であるがイオン強度(価数や解離率)が比較的小さな成分は早めに移動するのに対し、大きめの成分はゆっくりと検出器に向かう。他にも、各成分の疎水性などの要因が加わって移動速度が決

図3 代表的な波形図

定される。

測定対象の試料によっては、定量したい成分と検出の妨害となる成分が良好に分離しない例がある。その場合、分離カラムの性質や溶離液(組成や濃度)を変更することによって対処するが、場合によっては「グラジェント溶出」を用いると効果的である。グラジェント溶出とは、溶離液濃度を順次変化させながら送液する手法で短時間に多くの成分を同時定量できるという利点がある。しかし、溶離液の調製や管理が煩雑になるという欠点があるために数年前までは実用事例が少なかった。ただし、現在では「溶離液自動調製機能」をもった製品も実用化されているので、グラジェント溶出の実用例が増加している⁴⁾。

また、イオン交換では分離が困難な事例もあるので、イオン排除や逆相イオンペア、逆相分配などの原理を用いることもあり、それぞれに適した分離カラムと溶離液が用いられている。各方式の詳細な原理については専門書やメーカーの解説資料を参考にされたい。

2.3.2 検出部

検出部では測定対象成分の定量に最適な方法を選択するが、電気伝導度か吸光光度を用いる例が多い。電気伝導度検出法は、イオンとしての解離度が高く当量電気伝導度の高い成分の測定に適している。したがって、塩化物や硝酸、リン酸、硫酸などの無機陰イオンやナトリウム、カルシウムといったアルカリ金属・アルカリ土類金属、さらにアンモニウムやアミン類の測定に利用されている。また、分離部において最も効率の良い溶離液には電気伝導度検出において問題となる成分を含んでいることが多いために「サブプレッサーという検出補助デバイス」を併用する^{5),6)}。分離カラムと検出部の間にサブプレッサーを接続することによって、高感度で信頼性の高い測定が可能になっている。

吸光光度検出法は、紫外または可視の波長において光吸収を持つ成分の測定に適している。代表的な成分として、紫外部に吸収を持つ有機化合物が挙げられ、めっき液に含まれる化合物の中では光沢剤や緩衝剤などの各種有機物がこれにあたる。また、遷移金属類には特定の化学物質と混合したときに発色反応を示す成分が多いので、分離後に発色反応液を混

表1 各めっき液の測定対象と測定条件の例

めっき液	分析対象成分	作用・管理目的	分析条件	
			分離法	検出法
無電解銅	銅 硫酸塩 ギ酸 酒石酸 トリエタノールアミン	主成分 主成分 還元剤酸化物 錯化剤 錯化剤	イオン交換 イオン交換 イオン交換・排除 イオン交換・排除 イオン交換	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度
硫酸銅	銅 硫酸塩 塩化物 光沢剤 亜鉛, ニッケル	主成分 主成分 均一電着性 皮膜品質 不純物	イオン交換 イオン交換 イオン交換 逆相イオンペア イオン交換	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 吸光光度 吸光光度(with PCD*)
ピロリン酸銅	銅 ピロリン酸塩 リン酸塩 硝酸塩 アンモニア	主成分 主成分 ピロリン酸分解物 限界電流密度向上 錯化剤・陽極溶解	イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度
シアン化銅	銅 遊離シアン シアン化銅 シアン化鉄	主成分 主成分 主成分 不純物	イオン交換 イオン交換・排除 イオン交換 イオン交換	吸光光度(with PCD*) D.C.アンペロメトリ 吸光光度 吸光光度
スルファミン酸 ニッケル	ニッケル スルファミン酸塩 塩化物 硫酸塩 アンモニア	主成分 主成分 陽極溶解促進 スルファミン酸分解物 スルファミン酸分解物	イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度
ワットニッケル /ニッケル・鉄 合金	ニッケル・鉄 塩化物・硫酸塩 銅 ホウ酸 サッカリン ラウリル硫酸塩	主成分 主成分 不純物 緩衝剤 皮膜品質 湿潤剤	イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン排除 逆相イオンペア 逆相イオンペア	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度
無電解ニッケル	ニッケル・コバルト 次亜リン酸塩 亜リン酸塩 リン酸塩 クエン酸 コハク酸	主成分 主成分(還元剤) 次亜リン酸酸化物 次亜リン酸酸化物 錯化剤 錯化剤	イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換・排除 イオン排除	吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度
クロム酸	クロム酸 硫酸塩 塩化物 銅・ニッケル 六フッ化ケイ素 三価クロム	主成分 主成分 不純物 不純物 添加物 添加物	イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換 イオン交換	電気伝導度・吸光光度 電気伝導度 電気伝導度 吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 吸光光度(with PCD*)
シアン化金 カリウム	遊離シアン シアン化金錯体(I, III) シアン化コバルト錯体 リン酸塩 クエン酸 炭酸塩 亜ヒ酸	主成分 主成分および酸化物 皮膜硬度 緩衝剤 緩衝剤 シアン酸化物 不純物	イオン交換・排除 逆相イオンペア 逆相イオンペア イオン交換 イオン交換・排除 イオン排除 イオン排除	D.C.アンペロメトリ 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度 パルスドアンペロメトリ
スズ・鉛	スズ(II, IV) 鉛 アスコルビン酸 光沢剤	主成分 主成分 添加物 皮膜品質	イオン交換 イオン交換 イオン交換・排除 逆相	吸光光度(with PCD*) 吸光光度(with PCD*) 電気伝導度 吸光光度
アルミニウム 処理液	フッ化物 クロム酸 四フッ化ホウ素	主成分 主成分 主成分	イオン交換 イオン交換 イオン交換	電気伝導度 電気伝導度 電気伝導度

*with PCD: ポストカラム誘導体化

合する方法(ポストカラム誘導体化吸光光度検出法)が用いられている⁷⁾。

他にも、酸化還元反応を利用する電気化学検出法(アンペロメトリーまたはクーロメトリー)や蛍光検出法、場合によっては質量分析計なども利用されることがある。

2. 4 IC の測定手順と使用上の注意

IC による測定の際には、まず「条件設定」と「安定化」が必要となる。試料(めっき液)に含まれる測定対象成分の種類や濃度、さらに共存する各物質の性質や量によって最適な条件を選択することになるが、すでに多くの検討事例があるのでこれらを参考にして条件を決定する。

条件がきまったら装置の安定化をおこない、送液部(ポンプ)の圧力や検出器の出力(トータル値やノイズ)が安定するのを待つ。

安定したところで、標準溶液を導入して目的成分の溶出時間や感度を確認する。標準溶液による結果を元に検量線を作製するが、近年ではワークステーション(コンピュータ)によって自動作製されることが多い。次に実試料を導入して、検量線を元に定量する。

イオンクロマトグラフィーの特長として、煩雑な前処理を必要としない点が挙げられるが、めっき液の測定においても純水希釈とろ過だけでよい事例が多い。ただし、試料によっては測定の妨害となる成分や装置内(主に消耗品)を劣化させる成分が含まれているものもあるので、その場合には問題物質を除去する。基本的には測定対象成分よりも 1000 倍以上高濃度な成分や分子量の大きな成分が共存する場合には除去した方がよい。しかし、近年の技術革新によって上記の問題点を解消できる方法(自動前処理技術や高性能カラム)も出てきているので、測定条件を設定する際も含めて、何らかの知見を必要とする場合には、メーカーに相談するのも良いだろう。

3. めっき液分析の事例

めっき液には多くの種類があり、目的によって管理すべき成分も異なる。ここでは、各めっき液における IC を用いた測定事例を紹介する。また、表 1 に各めっき液ごとの代表的な測定条件を示す。

このように、目的によって分離や検出の条件を変更すれば、多種の測定が可能である。ただし、検出条件が違うということは検出器が異なるということであるので、1 台の装置ですべての測定を行うには限界がある。また、条件を変更する際には、流路の洗浄といった操作も重要になるので注意すべきである。

3. 1 銅めっき液

IC での測定実績がある銅めっき液には硫酸銅、酸性銅、無電解銅およびピロリン酸銅などが挙げられる。

3. 1. 1 硫酸銅めっき液

硫酸銅めっき液には主成分の硫酸、硫酸銅のほか電流効率を高め、均一電着性を高めるために、30~100 mg/L の塩化物イオンが添加されているが、その塩化物イオン濃度をコントロールすることが重要となる。IC では低濃度な塩化物イオンを精度良く測定できるため、主成分の硫酸と同時に測

図 4 硫酸銅めっき液の測定例

図 5 無電解銅めっき液の測定例(建浴後 2 週間)

定することが可能である。硫酸銅めっき液を純水にて 10 倍希釈したときの測定例を図 4 に示す。

3. 1. 2 酸性銅めっき液

多くの銅めっき液は光沢剤、均一剤、分散剤またはさまざまな有機物が mg/L オーダーで含まれており、これらの成分を逆相分配型カラムと吸光光度検出器で測定することができる。また、これらの有機化合物には陰イオン性または陽イオン性を示す成分もあるので、その場合にはイオン交換やイオンペアの分離モードも使用可能となる。多くの添加剤を定性、定量することも重要であるが、各ピークの不均衡などをグラフィカルに把握することも有用な場合があり、フィンガープリント(指紋とり)法として電着性との相関を監視する目的に使用されている。

銅めっき液の場合、主成分の銅イオンはもとより、めっき液性能に悪影響を及ぼす亜鉛やニッケルなどの不純物イオンも前述のポストカラム法にて測定されている。金属成分の反応液には PAR(ピリジルアゾレゾルシノール)が使用されており、この反応試薬が遷移金属と混合されたときに赤色に変化する性質を利用している。

3. 1. 3 無電解銅めっき液

このめっき液には還元剤としてのホルムアルデヒド、液の pH 上昇による銅の沈殿を防ぐ錯化剤としての酒石酸・EDTA(エチレンジアミン四酢酸)などが含まれている。

めっき工程において、ホルムアルデヒドは酸化されてギ酸となり、これが増加するとめっき皮膜に悪影響を及ぼす。このことから、めっき液中のギ酸濃度を測定することによってめっき液の劣化度合を知ることができる。ギ酸は陰イオン交換カラムを用い、電気伝導度で検出する。この方法では酒石

図6 ワットニッケル液中ホウ酸の測定例

酸や硫酸イオンも同時に測定可能である。建浴後2週間が経過して酸化した無電解銅めっき液の測定例を図5に示す。

遊離EDTAおよび銅EDTA錯体の測定も試みられており、他のキレート試薬であるアミン類の測定も検討されている。

3. 1. 4 ピロリン酸銅めっき液

ピロリン酸銅めっき液には液の均一電着性を高め、アノード溶解を促進するためにアンモニウムイオンが含まれている。アンモニウムイオンは液温度の上昇による蒸発で失われるため、たびたび添加する必要があるが、ICを用いればアンモニウムの迅速測定が容易なので、添加量の決定に有用な情報源となる。

また、めっき液の電流密度を上げるために加えられる硝酸や主成分のピロリン酸が分解して生成されたオルトリン酸を同時に測定することもできる。

3. 2 ニッケルめっき液

ICが適用可能なニッケルめっき液としては、スルファミン酸ニッケル、ワットニッケル、ニッケル-鉄合金、無電解ニッケルめっき液が挙げられる。

3. 2. 1 スルファミン酸ニッケルめっき液

このめっき液中にもアノード溶解を促進するために塩化物イオンが添加されている。この塩化物イオンを測定する条件で、主成分であるスルファミン酸とその分解物である硫酸イオンも同時に測定できる。スルファミン酸ニッケル液を500倍程度に純水希釈するだけで装置に導入でき、測定条件としては図5と同様な組み合わせが用いられる。

スルファミン酸から硫酸イオンが生成されるという反応は、めっき工程における分解反応であり、このとき副生成物としてアンモニウムイオンが生成される。したがって、硫酸イオンだけでなくアンモニウムイオンの量を測定することによっても、めっき液の劣化の度合を知ることができる。アンモニウムイオンの測定が陽イオン交換カラムを用いれば迅速に可能な点も先に述べたとおりである。

3. 2. 2 ワットニッケル、ニッケル-鉄合金めっき液

このめっき液にはかなりの量の塩化物、硫酸、ニッケルイオンが含まれており、これらのイオンは前述の陰イオンや金属イオンを測定する条件で容易に測定できる。また、緩衝剤として含まれているホウ酸は、イオン排除カラムを使用して測定可能である。ワットニッケルめっき液を1000倍希釈してホウ酸を測定したときの例を図6に示す。

図7 無電解ニッケル液の測定例

図8 クロムめっき液の測定例

ワット浴の多くは光沢剤や湿潤剤としてサッカリンやラウリル硫酸ナトリウムなどの添加物を含有している。サッカリンは陰イオン交換、ラウリル硫酸ナトリウムはイオンペア分離法によって測定可能である。サッカリンはサブレッサー式電気伝導度で検出できるので、グラジエント溶出を併用すれば塩化物、硫酸イオンと同時に定量可能である。

3. 2. 3 無電解ニッケルめっき液

多くの無電解ニッケルめっき液には、還元剤として次亜リン酸が添加され、その濃度はめっき速度に直接影響を及ぼす。次亜リン酸は液の使用とともに酸化されて亜リン酸イオンとなるので、この二つのイオン量を測定することによって液の劣化度を監視することができる。陰イオン交換分離とサブレッサー式電気伝導度検出を用いれば次亜リン酸や亜リン酸のイオンを測定することができ、グラジエント溶出によって共存するフッ化物、塩化物、硫酸、リン酸およびクエン酸イオンも同時に測定可能となる。

また前述のポストカラム吸光度法により主成分のニッケル、およびその他の不純物である金属イオンを測定できる。無電解ニッケル液中の金属イオンの測定例を図7に示す。

3. 3 クロムめっき液

このめっき液は高濃度の無機酸、塩および有機化合物を含み、液のめっき特性を最適な状態に維持するためには、各成分の濃度バランスを厳密にコントロールすることが必要である。

主成分であるクロム酸(6価クロム)、硫酸、不純物として存在する塩化物イオンは、陰イオン交換分離にて同時に測定できる。クロムめっき液を1000倍希釈してこれらの成分を

図9 シアン化金属類の測定例

測定したときの例を図8に示す。またポストカラム吸光光度法を使用して鉄、ニッケルのほか微量に含まれる3価クロムの測定も可能である。3価クロムは紫外吸収を持つ錯体の形成が可能であるので、これを陰イオン交換で分離すれば紫外吸収を持つクロム酸との同時定量ができる。このように、金属成分を価数の違いによって分別定量できる点もイオンクロマトグラフィーの特長である。

3.4 金めっき液

この液中における金の成分は、ほとんどが安定なマイナス1価の金イオンとしてシアン化錯体を形成している。この成分が液の使用によって陽極酸化されるので3価金のシアン化錯体へ変化するが、この反応によってめっき効率が著しく低下していく。このような変化は高速プロセスにおいては軽視できないので、各シアン化錯体を監視する必要がある。ICでは前述のイオンペア分離法により、1価の金シアン化錯体と3価の金シアン化錯体を同時に測定できる。さらに、めっき皮膜に硬度をもたせるために添加される銅のシアン化錯体もこの分析条件にて同時測定することが可能である。このときの測定例を図9に示す。

また、遊離シアンは銀電極を用いた電気化学検出器により測定可能であり、液中に含まれる亜ヒ酸も測定電極に白金を用いれば、同様に電気化学検出器が利用できる。

3.5 他のめっき液および清浄液など

以上述べた以外にも、ICによるめっき液の分析例は数多く報告されている。たとえば、スズめっき液やハンダめっき液などに含まれる各種の金属成分や添加物なども、これまで紹介した条件にて測定可能である。また、アルミニウム処理液にも応用されており、主成分であるアルミニウムや陰イオン、酸化金属などが測定されている。

もちろん、清浄液やエッチング液、廃液の管理にもICは利用可能である⁹⁾。

製品を最終のめっき工程へ施す前には清浄、活性化、エッチングの工程がおこなわれる。めっき状態の品質を確保するためには、この過程における各溶液の管理にも注意が必要だといえる。

エッチング液および浸漬液には、通常混酸が用いられるが、代表的な組み合わせとしてはフッ酸/硝酸、塩酸/硝酸などが挙げられる。これらを管理することを目的として、各酸の組成比などがICにて測定されている。このような混酸溶液も純水にて希釈をするだけで簡単に測定できる。

エッチング液の場合には、金属の不純物や添加する酸の不純物を監視することが望まれているが、これらの測定にもICは有用である。

他にも、清浄液に含まれるキレート試薬類や界面活性剤の測定もICにて可能である。さらに、水洗液として使用する高純度水(超純水とも呼ばれている)の不純物管理もICの得意分野である⁹⁾。

4. おわりに

ICを用いると、めっき液中の主成分や微量成分を迅速かつ簡単に測定することができる。そのため、めっき製品の品質管理には不可欠な技術だといえるだろう。さらに、これまでは加工現場から採取しためっき液を分析室で測定することが多かったが、現在ではオンライン式のIC装置も利用されつつある。オンラインICを使用すると、めっき液の状態をリアルタイムで監視することができ、その時点で薬剤の添加などを自動的に指示することも可能である。

また、ICに用いられている各種の技術も更なる発展を続けており、従来よりも簡単に、信頼性の高い結果が得られるようになってきていることから、ICの利用事例が今後も増加していくと考える。

(2003-3-4 受理)

文 献

- 1) JIS K 0127「イオンクロマトグラフ分析通則」(2001)
- 2) 武藤義一ほか; イオンクロマトグラフィー(共立出版, 1988)
- 3) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木 喬; イオン交換(講談社サイエンスフィック, 1991)
- 4) Y. Liu, N. Avdalovic and C. Pohl; *Am. Lab.*, November 48 C (1998)
- 5) T. Stevens and H. Small; *Anal. Chem.*, 53, 1488 (1981)
- 6) S. Rabin and J. Stilian; *J. Chromatography*, 640, 97 (1993)
- 7) M. Endo, M. Ishihara and T. Yotsuyanagi; *Analyst*, 121, 133 (1996)
- 8) JIS K 0102「工場排水試験方法」(1998)
- 9) JIS K 0556「超純水中の陰イオン試験方法」(1995)