

## 電気化学プロフィールによる水質評価解析システムの開発

熊谷知哉\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

### Development of the Water quality evaluation system by Electrochemical signal pattern recognition.

KUMAGAI Tomoya\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

#### 抄録

微分パルスボルタンメトリにより得られる電気化学プロフィールを指標とする新規な水質評価解析システムの構築を検討した。本システムでは未知試料の電気化学プロフィールを組成の明らかな標準試料が登録されたデータベースと比較して品質を判定する。適用分野の一例として、成分組成の異なるワット浴ニッケルめっき液の電気化学プロフィールを比較した結果、めっき液の構成成分濃度の変化を反映した電気化学プロフィールが得られ、めっき液の品質を判定する指標として利用可能なことが示された。

キーワード：電気化学プロフィール，パターン識別，水質評価解析

## 1 はじめに

めっき、染色、食品等の諸々の製造工程で用いられる水性原料や産業排水、海水、河川水などの環境水には多数の水溶性成分が含まれ、それぞれの必要により成分組成の把握が求められる。

これらの水溶液の組成を調べるには、想定される成分個々に応じた測定手段が必要であり、煩雑な前処理操作や長時間に及ぶ分離抽出操作を伴う。

そこで、測定対象となる水溶液に浸した電極への印加電圧と出力電流の関係（以下、電気化学プロフィール、あるいはECプロフィール）を測定し、組成の明らかな水溶液について予め測定した電気化学プロフィールと照合することにより、当該水溶液の組成が標準組成と比べどのように変化しているかを評価する低コストで短時間に行える水質評価解析システムを検討した。

本稿では代表的な多成分水溶液であるめっき液

の水質評価に対する新規水質評価システムの適応性を検討した結果について報告する。

めっき液の代表的な組成の一つに、主剤に硫酸ニッケル、塩化ニッケル、緩衝剤にホウ酸、光沢剤にサッカリン酸を含むワット浴ニッケルめっき液（以下、めっき液）がある<sup>1)</sup>。これは無機塩類と有機酸の混合物であり、主剤に対して光沢剤の濃度が低く、組成の評価に手間暇のかかる試料である。

## 2 実験方法

### 2.1 実験装置

電極には、ガラスエポキシ積層基板に金の電極を印刷したチップ型電気化学センサー（（有）エスカル製 ESQ03 型）を用い、測定試料の液滴を電極上に盛る形で接触させた。図 1、図 2 にチップ型電気化学センサーの概観を示す。

同電極を、接続用エクステンションを介して小型ポテンシオスタット（BDTminiSTAT100）に接続し、パソコン上の専用ソフトからの操作で電気化

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

学測定を行った。



図1 チップ型電気化学センサー ESQ03



図2 試料測定の様子

## 2.2 電極表面処理

測定開始時の電極表面状態を一定にするため、水洗→酸処理→水洗→アルカリ処理→水洗の手順で表面処理を行った。酸処理は、センサー電極とPt/Ti電極を処理液（ $\text{HNO}_3$ :0.2mol/L、 $\text{HCl}$ :0.1mol/L水溶液）に浸し、30秒間電圧を加えた。アルカリ処理も同様に、センサー電極とPt/Ti電極を処理液（ $\text{NaOCl}$ :6.6mol/L、 $\text{NaOH}$ :0.25mol/L水溶液）に浸し、60秒間電圧を加えた。

## 2.3 微分パルスボルタンメトリ

電気化学測定は、図3に示した電圧印加パターンにより、一定のパルス電圧を断続的に加えながら基底電圧をシフトさせ、パルス電圧印加前後の出力電流値の差を測定する微分パルスボルタンメトリ（以下：DPV）を行った。

この測定方法は、水銀滴下により逐次電極表面の更新されるポーラログラフィと比べ反応物質が電極表面上で変化する過程を追跡できる利点があり、また簡易な測定法として適している。また、

一定の基底電圧に対して印加回数ごとにパルス電圧幅を変えながら電解電流値で直接評価するノーマルパルスボルタンメトリとくらべ、精度や感度が優れている<sup>2)</sup>。今回行ったDPVの条件を表1に示した。

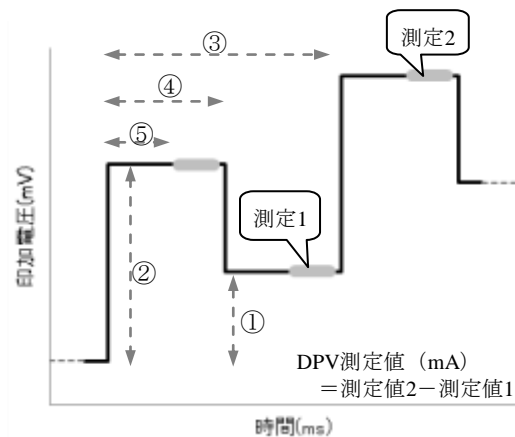


図3 電圧印加パターン

表1 DPVの電圧印加条件

掃引速度 (mV/sec)	6
掃引電位範囲 (mV)	-950~950
① ステップ振幅 (mV)	2
② パルス振幅 (mV)	80
③ 周期時間 (msec)	330
④ パルス幅 (msec)	165
⑤ サンプル幅 (msec)	33

## 2.4 測定試料

表2に示す組成を標準組成とするめっき液を用い、組成によるECプロファイルの形状の違いを調べた。

予備試験として標準組成のめっき液を希釈倍率を変えて測定し比較した結果、希釈倍率100倍においてECプロファイル形状の違いが明瞭となったことから、全ての組成の液について純水で100倍に希釈し測定試料とした。

表2 今回標準組成としためっき液組成<sup>1)</sup>

成分	濃度
硫酸ニッケル6水和物	240g/L
塩化ニッケル6水和物	45g/L
ホウ酸	35g/L
サッカリン酸	1g/L

### 3 結果および考察

#### 3.1 めっき液成分組成と EC プロファイル

標準組成のめっき液および硫酸ニッケル 6 水和物濃度のみを変えためっき液の EC プロファイルを図 4 に示した。標準組成のめっき液の EC プロファイルには、印加電圧 400mV 付近にピークがみられた。

印加電圧 100mV 以上では、硫酸ニッケル濃度の低いめっき液ほど出力電流は減少し、標準組成の場合と硫酸ニッケル濃度ゼロの場合での違いは最大で約 1000nA であった。ピーク位置は硫酸ニッケル濃度の低いめっき液ほど低電位側にシフトした。印加電圧 100mV 以下では硫酸ニッケル濃度の低い液ほど出力電流は増大した。

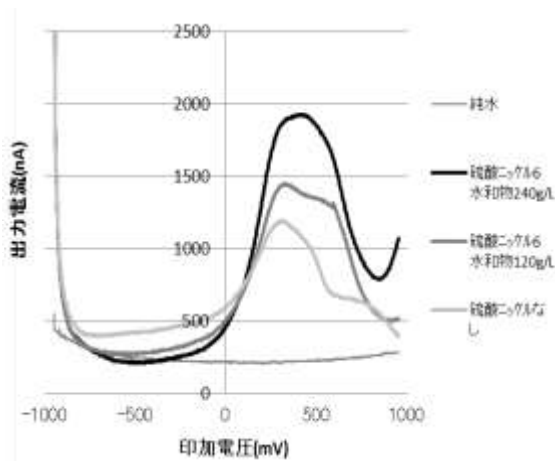


図 4 硫酸ニッケル濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

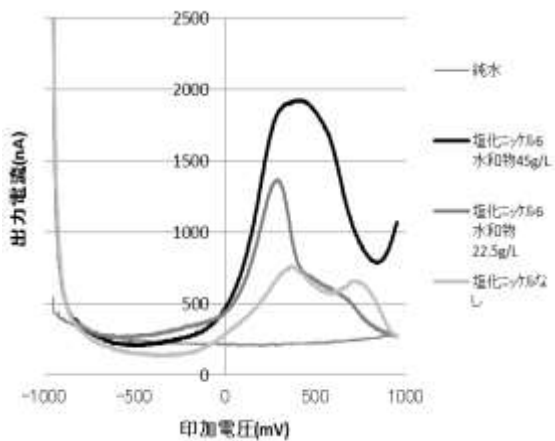


図 5 塩化ニッケル濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

標準組成のめっき液および塩化ニッケル 6 水和物濃度のみを変えためっき液の EC プロファイルを図 5 に示した。塩化ニッケル濃度が低いほど出力電流が減少し、標準組成の場合と塩化ニッケル濃度ゼロの場合での違いは最大で約 1200nA であった。塩化ニッケル濃度によりピークは大きく変形し、塩化ニッケル濃度ゼロのめっき液では 300mV 付近と 800mV 付近の 2 か所にピークが認められた。

標準組成のめっき液およびホウ酸の濃度のみを変えためっき液についての測定結果を図 6 に示した。ホウ酸濃度を変えたときの EC プロファイルの変化は硫酸ニッケル濃度や塩化ニッケル濃度を変えたときより微弱であったが、若干の形状の違いは認められた。

印加電圧 400mV 付近におけるピークは、標準組成の場合よりもホウ酸濃度ゼロの場合の方が 100nA 程度高かった。

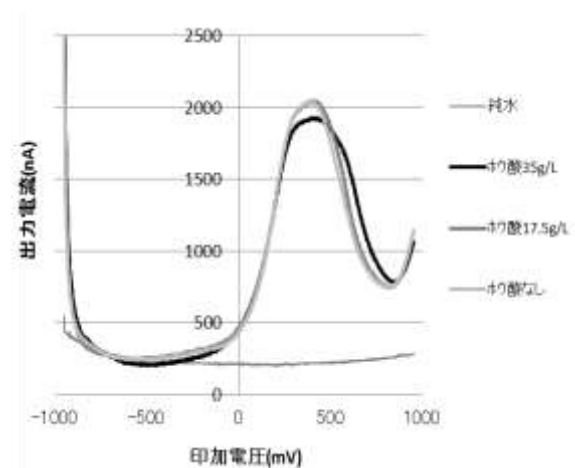


図 6 ホウ酸濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

標準組成のめっき液およびサッカリン酸濃度のみを変えためっき液についての EC プロファイルを図 7 に示した。

硫酸ニッケルや塩化ニッケルと比べて遥かに濃度の低いサッカリン酸でも、EC プロファイルに濃度の影響が確認できた。

サッカリン酸濃度が低いほど出力電流は小さくなり、標準組成の場合とサッカリン酸濃度ゼロの

場合での違いは最大で約 700nA であった。

図 7 に示した 3 本の EC プロファイルは概ね相似形であったが、サッカリン酸濃度ゼロのめっき液では印加電圧 400mV 付近に凹みが生じた。

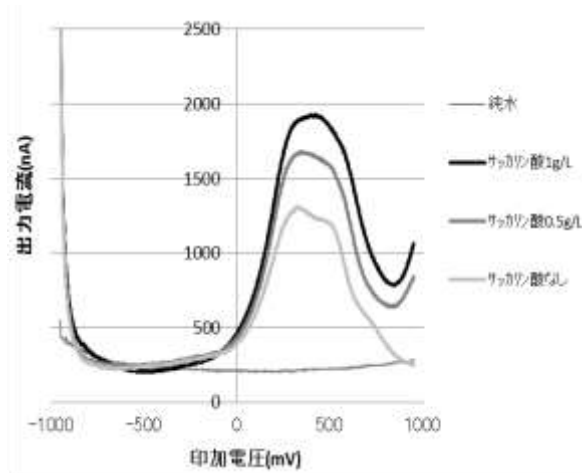


図 7 サッカリン酸濃度の異なるめっき液の EC プロファイル

### 3.2 めっき液成分の EC プロファイルへの影響

含有成分のそれぞれ 1 成分のみを除いためっき液の EC プロファイルを図 8 に示した。めっき液を構成する 4 つの成分のうちどの成分が欠落するかにより、ピークの位置や数の異なる EC プロファイルが得られた。ホウ酸を除いた場合の EC プロファイルの変化はわずかであったが、他の 3 成分はいずれを除いた場合も出力電流値が大幅に低下し EC プロファイルは著しく変形した。

標準組成のめっき液と各成分単一の水溶液の EC プロファイルを図 9 に示した。構成成分のいずれも、単成分では、標準組成のめっき液と比べ、出力電流が大幅に低かった。各成分単独の EC プロファイルは混合しためっき液としての EC プロファイルより遙か小さく、また、サッカリン酸の EC プロファイルはやや類似の形状であったが、他は形状も異なった。

以上の結果、硫酸ニッケル 6 水及び塩化ニッケル 6 水和物、サッカリンの 3 成分が EC プロファイルに影響するが、単にそれぞれの合算として作

用したのではなく、これらの成分間で何らかの相互作用があり、その相乗効果としてめっき液では高電流の EC プロファイルが得られたものと考えられた。さらに EC プロファイルは各成分量の変動によっても変形することから、めっき液の配合組成や品質状態を高感度に反映する指標となり得ることが示された。

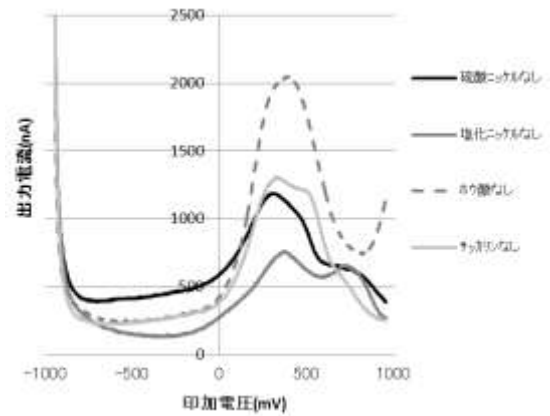


図 8 1 成分のみ除いためっき液の EC プロファイル

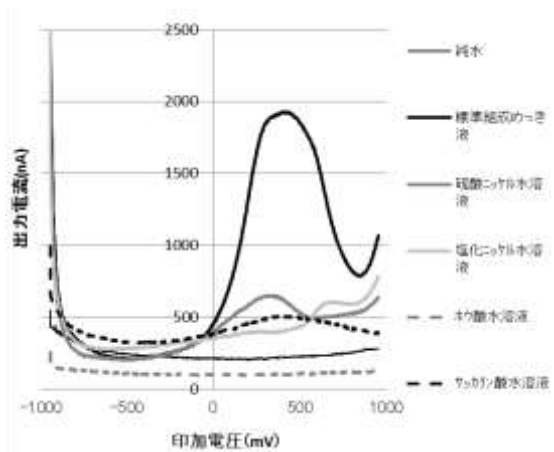


図 9 めっき液および構成成分単独の EC プロファイル

## 4 まとめ

ワット浴ニッケルめっき液のモデル液について、微分パルスボルタンメトリによる測定を行ったところ、それぞれの成分の濃度の違いにより、異なる形状の EC プロファイルが得られた。

めっき液を構成する成分 4 種類のうち、硫酸ニ

ッケル6水和物、塩化ニッケル6水和物、サッカリン酸のいずれかを除くと EC プロファイルの出力電流値は、大幅に小さくなり、プロファイル形状も変化した。

以上の結果から、EC プロファイルは多成分からなるめっき液の組成を高感度に反映する品質指標に成り得ることが判った。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、電気化学計測に関して御指導いただいた(有)エスカルの吉田忠様、飲料水への適応性に関してご指導をいただいた(株)真韻の亀山文一郎様に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 電気鍍金研究会：めっき教本，日刊工業新聞社，(1986)275
- 2) 玉虫伶太、高橋勝緒：エッセンシャル電気化学，東京化学同人，(2000)58