

電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発

熊谷知哉*¹、関根正裕*²

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

KUMAGAI Tomoya*¹, SEKINE Masahiro*²

抄録

昨年度に続き、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ァイルを指標とする新規な水質評価解析システムを検討した。適用分野の例として、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ァイルを集積し、共存成分濃度によらず目的成分の濃度を選択的に評価できる印加電圧値を相関性の高さに基づき複数選択した。選択した印加電圧値における出力電流値と目的成分濃度の値の重回帰分析で得た予測式を用い、試料中の複数成分の濃度を1回の電気化学測定で同時に評価できる可能性を見いだせた。

キーワード：電気化学プロファイル，パターン識別，多項式回帰分析

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、品質管理、環境保護など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が必要であり、いずれも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ァイ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て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。

昨年度に続き、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）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、各成分組成の違いを定量的に評価することを目標に、電気化学プロファイルの集積と多項式回帰分析を行った¹⁾。

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、めっき液 20mL 中に浸漬した。図 1 にチップ型電気化学センサーの概観を示す。



図 1 チップ型電気化学センサー ESQ03

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室 (現 事業化支援室)

作用極と対極の間に電圧を印加する二極間測定とした。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ostat (BDTminiSTAT100) に接続し、パソコンからの操作で電気化学測定を行った。

2.2 電極表面処理

測定開始時の電極の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 (HNO₃:0.2mol/L、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 (NaOCl:6.6mol/L、NaOH:0.25mol/L 水溶液) に浸し、60 秒間電圧を加えた。酸処理時の電流値を約 90~110 μA、アルカリ処理の電流値を約 70~80 μA となるよう電圧を再設定した。

2.3 微分パルスボルタンメトリ

電気化学測定は、昨年度と同条件での微分パルスボルタンメトリ (以下: DPV) を行った¹⁾。

2.4 EC プロファイルの集積

硫酸ニッケル濃度 240g/L、塩化ニッケル濃度 45g/L、ホウ酸濃度 35g/L、サッカリン酸濃度 1g/L、を標準組成とし、表 1 に示した成分組成のめっき液を調製し、DPV 測定に供した。すべてのめっき液は、DPV 測定時に純水で 10 倍に希釈した。DPV 測定により得られた印加電圧値と出力電流値の関係を電気化学プロファイル (あるいは EC プロファイル) と定義した。

表 1 試験に供しためっき液組成²⁾

成分	濃度 (g/L)
硫酸ニッケル 6 水和物	240、 120、 (0)
塩化ニッケル 6 水和物	45、 22.5、 (0)
ホウ酸	35、 17.5、 (0)
サッカリン酸	1、 0.5、 (0)

3 結果および考察

3.1 EC プロファイルの例

塩化ニッケル濃度を操作し、他を標準組成とためっき液についての EC プロファイルを例として図 2 に示した。

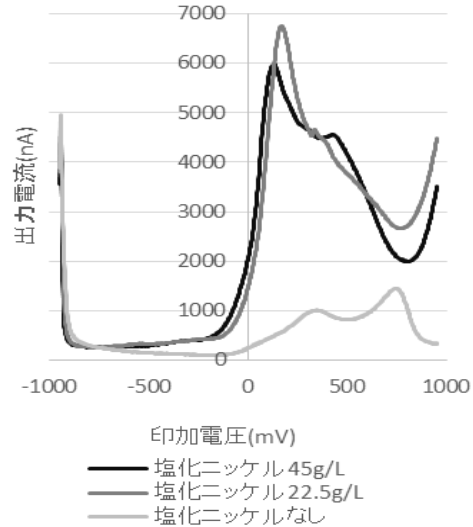


図 2 EC プロファイル

塩化ニッケル 45g/L と 22.5g/L では印加電圧 200mV、500mV、800mV 付近での出力電流値の変化が塩化ニッケル濃度変化に由来すると予測できた。一方、塩化ニッケル 0 の場合では形状が大きく変化し、特定の印加電圧に対する出力電流値では塩化ニッケルの濃度を評価することはできなかった。

成分組成を様々に操作した他の EC プロファイルでも同様の傾向が認められた。即ち EC プロファイルは、個々の成分だけではなく、複数成分間の相互作用によっても影響される。従って、めっき液中の特定の成分の濃度を出力電流値により評価するには、共存成分の濃度による出力電流値変化のなるべく少ない印加電圧値をパラメータとして複数選択する必要がある。

3.2 印加電圧値の選択

EC プロファイルの各印加電圧値に対して、様々な組成比のめっき液に含まれる目的成分の濃度と出力電流値との相関係数を求めた。81 通りの組成に対する EC プロファイルのうち、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸、サッカリン酸のいずれかの濃度が

ゼロのめっき液については、EC プロファイル形状が

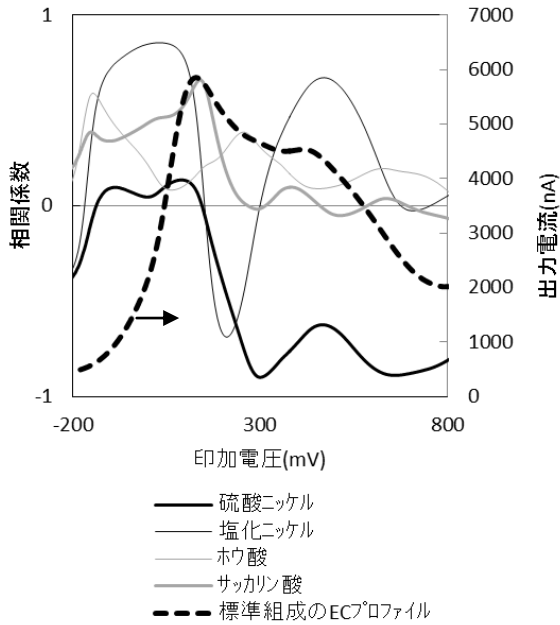


図3 印加電圧と相関係数の関係

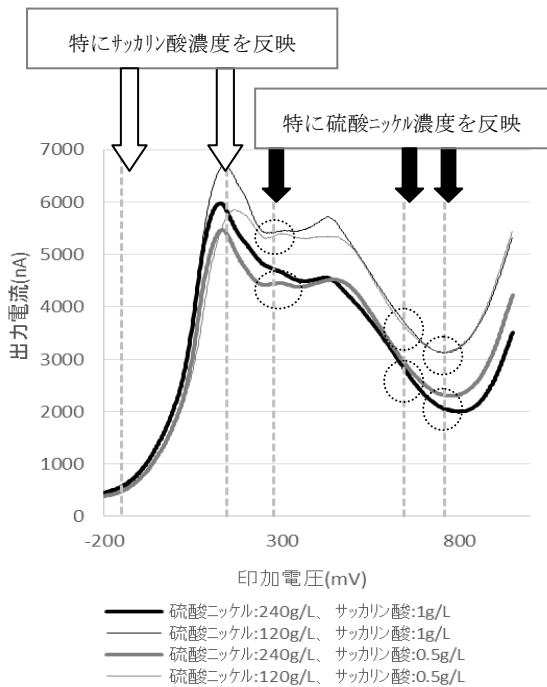


図4 EC プロファイル

特異的であったため、これらを除く 16 通りの EC プロファイルを対象に相関係数を求めたところ、めっき液の各成分における印加電圧値と相関係数の関係は図3のように得られた。

硫酸ニッケル濃度についての相関係数（絶対値）は、印加電圧 278mV、644mV、760mV において

他成分と比べ大きく、同電圧に対する出力電流値を用いれば、共存成分による影響を受けずに硫酸ニッケル濃度のみを評価できると考えられた。図4は、硫酸ニッケル濃度、サッカリン酸濃度の一方または両方を操作し、他を標準組成とした EC プロファイルである。印加電圧 278mV に対する出力電流値が硫酸ニッケル濃度の違いにより 5500nA 付近か 4500~4800nA 付近に分かれている。同様に、644mV に対しては 3700nA 付近か 2800nA 付近に、760mV に対しては 3100nA か 2000~2400nA 付近に分かれている。

サッカリン酸についても、図3から-150mV および 146mV において相関係数が大きく、図4で目視により直接判断することは難しいが、同電圧においてサッカリン酸濃度の違いによる出力電流値の違いが認められている。

塩化ニッケル濃度、ホウ酸濃度についても同様に、それぞれの目的成分を出力電流値により評価するための印加電圧値を選択した結果を表2に示した。

表2 選択した印加電圧値

成分	印加電圧値 (mV)
硫酸ニッケル	278、644、760
塩化ニッケル	42、210、474、
ホウ酸	-150、248、
サッカリン酸	-150、146

3.3 重回帰分析

表2に示した9通りの印加電圧値における目的成分濃度と出力電流の値を用いて重回帰分析を行い、一つの EC プロファイルにおける9か所の出力電流の実測値から目的成分濃度を予測する1次10項の重回帰式(1)を得た。

$$\begin{aligned}
 Conc = & i_{-150} \times P_{-150} + i_{42} \times P_{42} + i_{146} \times P_{146} + i_{210} \times P_{210} \\
 & + i_{248} \times P_{248} + i_{278} \times P_{278} + i_{474} \times P_{474} + i_{644} \times P_{644} \\
 & + i_{760} \times P_{760} + Pcons \quad \dots \quad (1)
 \end{aligned}$$

但し $Conc$: 目的成分濃度予測値 (g/L)

$i_{-150} \sim i_{760}$: 各印加電圧値に対する出力電流値 (nA)

$P_{-150} \sim P_{760}, Pcons$: 係数

係数 $P_{-150} \sim P_{760}, Pcons$ の値は回帰分析の結

果から目的成分によって表3のように定めた。

表3 回帰分析結果による係数

係数	目的成分			
	硫酸 ニッケル	塩化 ニッケル	ホウ酸	サッカリン酸
P_{150}	0.5941	0.0599	0.1330	-0.0024
P_{42}	-0.1231	0.0032	-0.0245	0.0012
P_{146}	0.1216	0.0007	0.0282	-0.0005
P_{210}	-0.1869	-0.0203	-0.0738	0.0015
P_{248}	0.1730	0.0329	0.1187	-0.0020
P_{278}	-0.0582	-0.0331	-0.0515	0.0010
P_{474}	0.0370	0.0152	0.0101	-0.0009
P_{644}	-0.3513	0.0007	-0.0174	0.0010
P_{760}	0.1303	0.0051	-0.0030	-0.0002
P_{cons}	579.3841	17.1989	-60.8207	-0.6106
寄与率	0.9545	0.9838	0.6097	0.8929
標準 偏差	20.8960	2.3355	8.9268	0.1336

注) 紙面の都合により小数点以下4桁まで表示した。

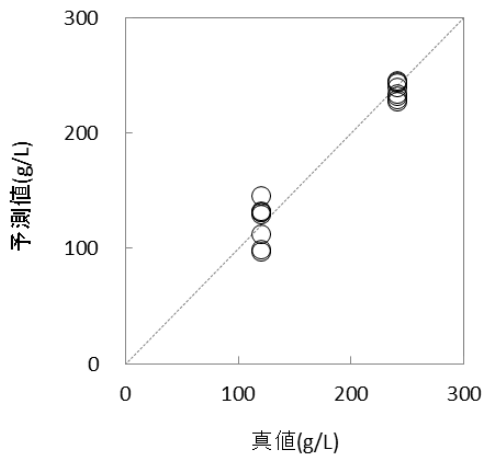


図5 硫酸ニッケル濃度の真値と予測値

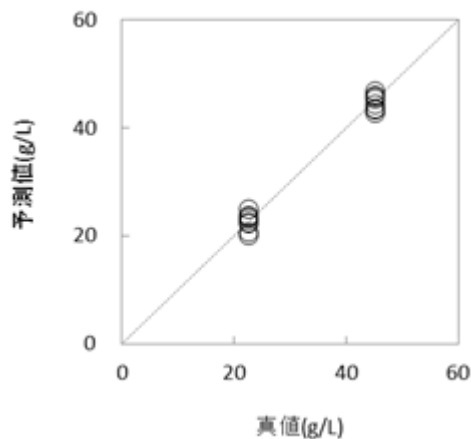


図6 塩化ニッケル濃度の真値と予測値

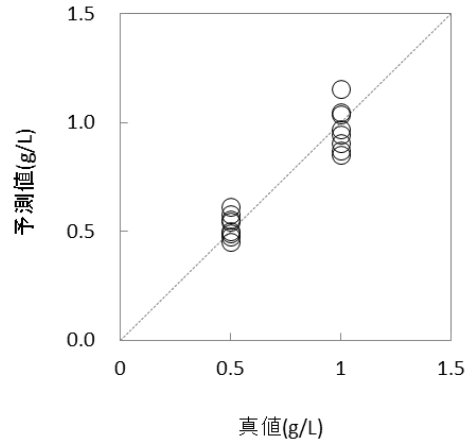


図7 サッカリン酸濃度の真値と予測値

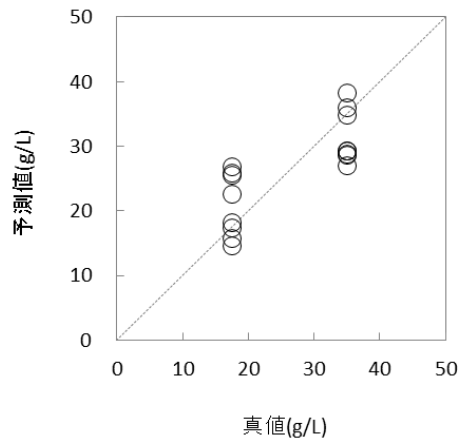


図8 ホウ酸濃度の真値と予測値

係数値の大小が、選択された印加電圧での出力電流値の予測値に与える影響を反映することになる。

試料調整による目的成分濃度（真値）と式(1)を用いて予測した目的成分濃度（予測値）の関係を図5～図8に示した。

図5の硫酸ニッケル、図6の塩化ニッケル、図7のサッカリン酸をそれぞれ目的成分とする回帰結果について、予測値にばらつきはあるものの概ね対角線上の分布となった。寄与率 r^2 について、硫酸ニッケルでは $r^2=0.9545$ 、塩化ニッケルでは $r^2=0.9838$ 、サッカリン酸では $r^2=0.8292$ であった。

図8のホウ酸を目的成分とする回帰結果については、予測値のばらつきが更に大きく $r^2=0.6074$ であった。

以上の結果、各成分の濃度と出力電流値に線型的な関係がある範囲において本式は有効とみなされた。

4 まとめ

成分組成比の異なる 16 通りのめっき液の EC プロファイルを対象に、各印加電圧値に対する目的成分濃度と出力電流値の相関係数を比較したところ、共存成分によらず目的成分濃度を選択的に評価できる印加電圧値を複数選択できた。

選択した印加電圧に対する出力電流値と目的成分濃度の値を重回帰分析したところ、出力電流値から目的成分濃度を予測する重回帰式を得た。

更なる EC プロファイルの集積と回帰分析の繰り返しにより寄与率の向上を図ることにより、試料中の複数成分の濃度を 1 回の電気化学測定で同時に評価することが可能と考えられた。

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) 熊谷知哉, 関根正裕: 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)
- 2) 電気鍍金研究会: めっき教本, 日刊工業新聞社, (1986)275