

めっき液成分の管理

「めっき」とは、素材の表面に各種の特性を付与し製品の機能を高めるために、素材(固体)表面に金属の薄膜を被覆する技術である。めっきは、電気や機械、自動車、建設等の産業に広く利用されている基幹技術であり、電子機器の開発、発展に不可欠なキーテクノロジーでもある。本稿では、めっき技術とはどのようなものか、めっき液の構成や仕組みはどうなっているか。また液の管理にはどのような分析手法が使われているかなど、めっき技術と分析化学とのかかわりを紹介する。

土 井 正

1 はじめに

日本におけるめっきの歴史として、古くは奈良の大仏に金めっきを施したことがよく知られている。方法は、金を水銀に溶かしてアマルガムとし、これを大仏に塗り水銀を飛ばして金を被覆したとされる。「めっき」とは、固体表面に金属を被覆する技術の総称であるから物理的手法によるめっきとなるが、その手法から金が塗料、水銀を溶剤に置き換えてみると、むしろ金属の塗装技法になると考える。他に、物理的手法には、真空容器内で金やアルミなどを蒸気化し表面を被覆する蒸着法、亜鉛やアルミを溶融した槽に品物を浸せきし被覆する溶融めっき法などがあり、これらは水溶液を用いないことから「乾式めっき法」という。一方、水溶液を用いる電解質水溶液の電気分解による電気めっき法、還元剤の還元力による化学めっき(無電解めっき)法は「湿式めっき法」と呼ばれ、低コストで大量処理ができ、また物理的手法で得られない合金の作製ができるなど、多くの利点を有する。このめっき法は、環境規制物質を使用する、排水処理が必要となるなど不利な面もあるが、最も多く利用されている方法である。

代表的なめっきの用途には、鉄の腐食を防ぐ亜鉛めっき(イオン化傾向の差を利用した亜鉛の犠牲防食作用)がある。身近なめっきには防食性を兼ね備える装飾めっきがあり、これは下地に銅めっきやニッケルめっきを施し、仕上げにクロムめっきが施されている。装飾めっきは、主に自動車のバンパーやライトのミラー、水洗金具に使われる。また、コンピュータや携帯電話などの電子機器の接点端子には金色に光る金めっきが、長期にわたり安定した接続のために施されている。湿式めっき法をそのメカニズムからミクロ的な見方をすると、「水溶液

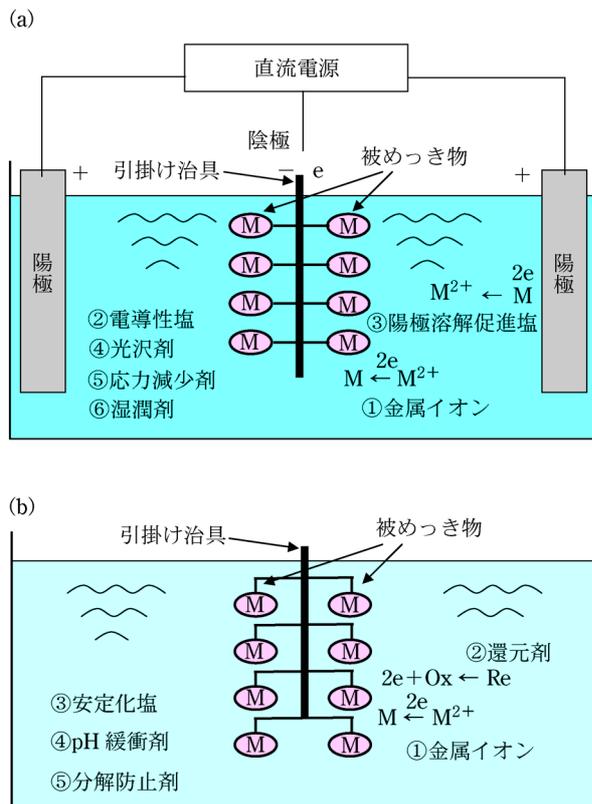
中の金属イオンを電気エネルギーや還元剤の還元力によって一つ一つ金属に変えて、物の表面に超々高速で積み重ねていく原子レベルでの精密微細成膜加工技術である」との考え方ができ、その原理からめっきはまさにナノテクノロジーといえよう。微細加工技術としてのめっきは、古くはレコード盤、今ではコンパクトディスクの原盤の金型製造に利用されている。 μm オーダーの微細な表面形状をもつこれらの原盤にめっきを厚く施した後、めっき膜を原盤から引き剥がし、表面形状を精密に写し取ることにより、金型が製造されている。さらに、めっきはマイクロマシンの製造、半導体パッケージや基板における微細配線の形成などに利用され、現在ではあらゆる産業や生活に欠かせない基盤技術として、それらの発展のキーテクノロジーとなっている^{1)~3)}。

本稿では、めっき技術とはどのようなものか、めっき液の構成や仕組みは、また、その管理や液の分析手法はなど、めっき技術と分析化学とのかかわりを紹介する。

2 湿式めっき法とめっき液の組成

実用的なめっき液は、緻密な皮膜が広い電流密度(単位面積当たりの電流の大きさ)の範囲にわたって高速で得られるように、それぞれの金属に適した構成がなされており、各成分の役割が分担されている。図1にめっき装置の概略図とめっき反応、およびめっき液の主な構成成分の役割を示す。

電解めっきでは、陰極面で金属イオンの還元反応($\text{M}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{M}^0$)が起こり、固体表面にめっきされる。一方、陽極では陽極の溶解反応($\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{e}$)が行われ、めっき液中にめっき金属イオンが供給される仕組みになっている。現在、実用化されている主なめっき液(めっき浴ともいう)の構成成分と濃度の液組成例、および用途例を表1に示す(実際には、基本組成に各種の有機、無機添加剤や光沢剤など添加されるが、ここ



(a) 電気めっき, (b) 無電解めっき
 M^{2+} : 金属イオン, M : めっき金属, e : 電子, Re : 還元剤,
 Ox : 酸化した還元剤

図1 電気めっきと無電解めっき

では省略した)。

銅めっきを例に、その仕組みを見てみる。硫酸銅を水に溶解した青紫色の溶液を電気分解すると、陰極表面で $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ の反応が起こり、赤銅色の銅がめっきされる。めっきは、水溶液からの電解であるので、水素発生反応が無視できない。銅めっき反応の標準電極電位 (+0.34 V) は、水素 (0 V) より貴な電位であるため、水素が発生する過電圧より低い電圧で、供給された電気量のすべてを銅めっきに消費し、水素の発生を伴わずにめっきが可能である。しかし、硫酸銅のみの溶液では銅の加水分解が起きやすく、また高い電源電圧が必要となる。このために液の電導性の向上や陽極の溶解促進、加水分解の防止のために高濃度の硫酸を加えてある。このめっき液は硫酸銅めっき液と呼ばれる。硫酸は、硫酸スズめっき液においても同様の考え方で使用されている。

硫酸銅めっき液を鉄素材へのめっきに使用すると、イオン化傾向の差から鉄が溶解し、代わりに銅が析出する置換反応 ($Cu^{2+} + Fe^0 \rightarrow Cu^0 + Fe^{2+}$) が起き、銅の析出を抑制できずに粗雑なめっきとなる。このため、鉄素材への銅めっきには、アルカリ性のシアン化銅めっき液が使用される。めっき液中の銅イオンのほとんどがシアン錯体 ($[Cu(CN)_4]^{2-}$) を形成し、遊離の銅イオン (Cu^{2+}) は極低濃度になっている。このため置換反応が

抑制される。このめっき液は亜鉛やアルミ素材への銅めっきにも適用される。このように同一の金属をめっき液にするのに酸性やアルカリ性といった組成の異なるめっき液があるのは、めっき素材の材質やめっき液の特性に応じて様々な使い分けがなされているためである。

シアン化銅めっき以外にも、シアン化物は錯化剤として汎用されている。これはシアン化物がアルカリ性の金属塩溶液における水酸化物の沈殿形成を抑えるためである。シアン化物を用いためっき液では、シアンは金属イオンと程良い安定な錯体を形成し、外部からの電気エネルギーによりシアン錯体から金属イオンを解離させ、金属を電析させる都合の良い薬剤であり、銅に限らず亜鉛や金、銀めっきで多用されている。特に銀イオンは電析しやすいので、銀めっき液には高濃度のシアンが使用される。一方、ニッケルなど鉄属のめっき液にシアン化物浴は存在しない。これは、シアンとの金属錯体が安定な内部軌道錯体を形成し、外部からの電気エネルギーを与えても電析が起こり得ないためである。

次に、ニッケルめっきの仕組みを見てみる。ニッケルめっきの構成成分は、金属イオンの供給源として硫酸ニッケル、陽極溶解の促進や液の電導性向上を高めるための塩化ニッケルをベースに、これにワット浴ではホウ酸を、クエン酸ニッケルめっき浴⁴⁾⁵⁾ではクエン酸が添加される。これらのめっき液は弱酸性に調整する。水素に比べ卑な電位 (-0.23 V) であるニッケルめっきの場合、ニッケル塩溶液のみの電気分解では、水の電気分解により水素が発生しやすく ($2H_2O + 2e \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$, $2H \rightarrow H_2 \uparrow$)、陰極表面の pH 上昇により粗雑な皮膜となり、また液の pH 上昇変動が起きるため、良質なめっき膜が得られない。このために、ホウ酸やクエン酸が加えられる。ホウ酸やクエン酸は、ニッケルイオンと錯体を形成し、その錯体からニッケルの電析を行わせるために使用する。錯体からの電析は、水和ニッケルイオン ($[Ni(OH_2)_6]^{2+}$) からの放電による水素の発生をも抑制する。めっき工程において水素の発生を極力抑制することで、使用できる電流密度の範囲を広げ、浴の pH 変動が抑制され、かつ良質なめっき膜が得られることになる。それぞれの役割を持った成分が共存して実用的なニッケルめっき液となる。

また、各成分の濃度は、濃すぎると液の粘性が高くなり皮膜に欠陥が生じやすく、薄すぎるとめっきの付きが悪くなるため、適度な濃度範囲に設定されている。

pH は低すぎると水素イオン濃度が高くなり、水素がより発生しやすくなる。これが、ニッケルめっきで硫酸銅めっき液のような強酸性のめっき液が存在しない理由である。また、pH が高すぎると焦げ (粗雑なめっき)、又は水酸化物の沈殿を生じる。その他、温度条件等も最も良好なめっき面が得られるよう条件が設定されている。

光沢めっきに必要な光沢剤は、めっき面の平滑化のた

表1 代表的なめっき液（浴）の組成例と主な用途

めっき液の名称		構成成分と濃度		概要および用途
銅めっき	硫酸銅浴	硫酸銅 硫酸 塩化物イオン	180~250 g/L 45~65 g/L 20~60 mg/L	硫酸銅めっきは、装飾、防食めっきの下地めっき、プリント配線板の回路形成など。シアン浴は亜鉛・アルミダイキャスト素材の置換めっき防止用下地めっきとして重要。他にピロリン酸銅めっき液がある。
	シアン浴	シアン化銅 シアン化ナトリウム 水酸化ナトリウム	60~80 g/L 70~90 g/L 10~40 g/L	
ニッケルめっき	ワット浴	硫酸ニッケル 塩化ニッケル ホウ酸	240~300 g/L 45~50 g/L 30~40 g/L	装飾、防食めっきの下地めっきとして最も多く使用される。添加剤により光沢、半光沢、つや消しなど様々な外観が得られる。ワット浴が広く使用され、スルファミン酸浴は高速めっき用。近年、クエン酸浴が開発され実用化された。
	クエン酸浴	硫酸ニッケル 塩化ニッケル クエン酸	240~300 g/L 45~50 g/L 17~21 g/L	
	スルファミン酸浴	スルファミン酸ニッケル 塩化ニッケル ホウ酸	300~450 g/L 0~15 g/L 30~40 g/L	
クロムめっき	サージェント浴	無水クロム酸 硫酸	200~300 g/L 2~3 g/L	クロムめっきの金属光沢と硬さを利用した装飾、防食めっきの仕上げめっき。耐摩耗性を目的とした硬質クロムめっきは、ピストンロッド、ピストンリング、印刷ロールなど。
	フッ化物浴	無水クロム酸 硫酸 ケイフッ化ナトリウム	250~350 g/L 0.5 g/L 12~20 g/L	
亜鉛めっき	シアン浴	酸化亜鉛 シアン化ナトリウム 水酸化ナトリウム	19~28 g/L 30~45 g/L 75~90 g/L	鉄の防錆めっきとして最も多く使用されている。古くはシアン浴のみ実用化され、公害問題からシアンを使用しないジンケート浴、省電力の関連から酸性浴がそれぞれ光沢剤の開発により実用化された。亜鉛めっきの腐食を防ぐためクロメート処理が施される。
	ジンケート浴	酸化亜鉛 水酸化ナトリウム	9~19 g/L 70~150 g/L	
	塩化アンモニウム浴	塩化亜鉛 塩化アンモニウム	31~104 g/L 150~200 g/L	
金めっき	アルカリ浴	シアン化金カリウム シアン化カリウム リン酸水素二カリウム	1~12 g/L 70~90 g/L 10~40 g/L	耐食性が極めて良く、酸化しない。美しく、電気伝導性、展延性に富むことからアルカリ浴は装飾用途、酸性浴は電子部品用など工業用途への利用。コバルトは金めっき皮膜の結晶制御、硬質化のため。
	酸性浴	シアン化金カリウム クエン酸 水酸化カリウム コバルト	12 g/L 110 g/L 55 g/L 0.1 g/L	
シアン化銀めっき	シアン化銀 シアン化カリウム 炭酸カリウム	15~25 g/L 43~73 g/L 10 g/L	装飾用途、工業用途への利用。銀イオンの性質上、シアンを使用し、非シアン化が難しい。ナトリウム塩よりカリウム塩の方が皮膜の品質に優れるため使用する。	
硫酸すずめっき	硫酸第一スズ 硫酸 クレゾールスルホン酸 ホルマリン	30~50 g/L 80~120 g/L 25~35 g/L 3~8 ml/L	はんだ付け用途。他に、アルコールスルホン酸を主成分としたはんだめっきが使用されている。	
無電解ニッケルめっき	硫酸ニッケル 次亜リン酸ナトリウム 酢酸ナトリウム クエン酸ナトリウム	25 g/L 20 g/L 10 g/L 10 g/L	電気を使用しないため均一なめっきができ、シャフト、機械部品に多く利用される。組成が異なるめっき液は、非電導物質（プラスチックなど）の導体化処理に使用される。	
無電解銅めっき	硫酸銅 ホルマリン 水酸化ナトリウム EDTA4Na	10 g/L 20 ml/L 10 g/L 25 g/L	プリント配線板関連のめっきに多用される。ホルマリンは還元剤、EDTA4Naは銅イオンの安定化剤の役割。	

めに添加される。光沢剤が吸着することにより平滑なめっき面となるので、光沢剤には吸着性の高い物質が効果的である。身近なものでは発がん性の疑いなくなった人工甘味料であるサッカリン、柑橘類に含まれるクマリン、バニラアイスのバニリン、糖蜜、染料などが使用されている。サッカリンはニッケルめっきの光沢剤に古くから使用されており、昔、めっき液を嘗めて、その甘み具合から濃度を把握（ペロメーター？）していた作業者がいたという。その他、光沢剤には皮膜の応力を緩和する応力減少剤、表面へのめっき液の馴染みをよくする界面活性剤なども使用されている。

クロムめっきは、他の金属めっきとはめっき液の構成や電析メカニズムが全く異なる。めっき液の金属成分には無水クロム酸が使用される。クロムめっきは、クロム酸の縮合体から硫酸やフッ化物を触媒として、六価クロムから三価クロムを経てめっきが形成される特殊なめっきである。

無電解めっきでは、外部からの電気エネルギーの代わりに還元剤の還元作用により金属イオンを還元してめっき反応を行わせる。無電解ニッケルめっきでは次亜リン酸ナトリウム、無電解銅めっきではホルマリンが還元剤として使用される。これにめっき反応が無差別に起きないよう金属イオンを安定化させるリンゴ酸やコハク酸、酢酸やグリシンなどの錯化剤や pH 緩衝剤、まためっき液の自己分解を防止する触媒毒的な作用を持つ鉛などの微量金属イオンで構成される。めっき液の構成成分のそれぞれの役割、作用を理解し、浴の管理を行うことが必要となる。

3 めっき液の変遷

表1に示した以外にもまだ多くの種類のめっき液が現在使われている。ここでは、その開発の経緯を辿ってみる。電気めっきの起源は、1800年代半ばにファラデーの法則の発見以後、銀や亜鉛、ニッケルのめっきが行われたとされる。当時のめっきは、単に金属塩を溶解した溶液にめっきをしようとする素材と陽極をセットし、ボルタの電池を使って直流電流を流して電気分解反応を起こさせる手法だったと想像される。陰極面がめっき金属の色になり、電解質溶液に溶け込んでいる金属イオンが金属に還元される電気分解反応の学校での理科の実験と同様のものであったろう。化学の発展とともに、その仕組みが理解され改善・改良がなされてきた。また、めっき液は技術革新の進展とともに、その時代の背景や産業界からの要請により開発され実用化されてきた経緯もある。

公害問題への対応例として、めっき工場で使用される亜鉛めっき液は、シアンを使用するシアン化亜鉛めっき液しか存在しなかった。しかし、昭和40年（1965年）頃、めっき液が川に流出し魚が死滅する事故が公害とし

て問題となり、排水処理の実施、それとともにシアンを使用しないめっき液の研究が行われた。当初はシアンを含まないめっき液からは粗雑なめっきしか得られなかった。これを解決するために、めっきの析出を抑制する目的で、光沢剤と称される有機化合物を含んだジソケート浴が開発された。これにより平滑なめっき膜が得られるようになった。

昭和50年代半ばに起きたオイルショックによりめっき工程にも省エネ対策が求められるようになった。代表的な例として、鉄鋼メーカーの亜鉛めっき鋼板の製造に使用されていた低い電圧でめっきできる酸性亜鉛めっきが、省電力のめっき法として一般めっき工場にも導入された。これは先述した光沢剤の開発に負うところが大きい。

電気めっきは、ユーザーから絶えず薄膜で、かつ、品質・機能の向上が求められる宿命にある。亜鉛めっきにおける耐食性の向上の要請により、高耐食性の亜鉛合金めっき（亜鉛-ニッケル、亜鉛-鉄、スズ-亜鉛合金めっき）が出現し、過酷な環境で使用される自動車部品等に採用されている。

電子・半導体産業の進展は、工業的用途へのめっきの需要を拡大させた。この分野では、電気伝導性やはんだぬれ性などの特性を付与する電子部品用金めっき、スズめっき、銅めっきの技術が進展した。金めっきではより薄膜でピンホール（水素の発生によつて生じる目に見えない孔、腐食の原因となる）欠陥の生じにくいめっき法が開発された。スズめっきでは、皮膜の応力が要因となるウイスカ（皮膜から成長する単結晶のひげ、短絡の原因となる）対策が進んだ。銅めっきでは、プリント配線版のスルーホール（丸形の穴、電気が流れにくい、めっきがしにくい）の中にまで均一にめっきできるめっき法が開発がなされた。

近年の環境規制は、また新たなめっき液の創製につながった。鉛を使用するはんだめっきには、鉛の代わりに銀や銅、ビスマスなどを合金成分として使用する鉛フリーはんだめっき液が、ホウ素の規制ではホウ酸を使用しないクエン酸ニッケルめっき液が、六価クロムの規制では、無水クロム酸を使用しない三価クロムからのクロムめっき液が開発され、実用化されている現状である。今後とも、めっきユーザーの要望に応え、環境規制に対応するめっき液の開発が進むものと思われる。

4 めっき液の分析

稼働しているめっき液の成分濃度は、様々な要因で変動する。めっきされる金属イオンと陽極から溶解する金属イオンの収支は必ずしも一致しない。前の工程から持ち込まれる水洗面や汚れ、めっき後の品物に付着してめっき槽から汲み出されるめっき液、光沢剤の電解消耗、不純物の混入などにより、たえず変化する。生産現

場において、これらは、個々に設定されている作業管理の範囲内に絶えず収まるよう管理される。これらの処理液の管理は作業者に委ねられ、作業者はめっき処理量から処理液の状態を把握し、薬品の補充や更新を行っている。一般には、常時変動しやすい液の pH 管理と、簡易なめっき実験⁶⁾により実際にめっきを行って、めっきの状態を評価する、および定期的な分析管理により行われている。めっき液の構成成分の主な分析法は、いわゆる手分析と言われた古い時代に既に確立されている。現在でも原理的には変わらない手法で分析されているが、めっき液の高度化、複雑化により様々な分析機器が用いられるようになってきた。

めっき液分析の特徴は、金属イオン濃度が高いこと、濃度は g/L で管理し、濃度管理幅があることから滴定法が主となる。したがって、めっき液の分析室の実験台に、EDTA や硝酸銀標準液などが入った自動ビュレットがいくつか立ち並んでいる光景を目にすることができる。また、めっき工場で手軽に分析が行えるよう計算のいらぬめっき液専用の簡易滴定分析器も市販されている⁷⁾。生産現場でも行える分析管理以外に、光沢剤や無電解めっき液などはめっき薬剤メーカーで製造され、内容成分はノウハウとなっているため、分析管理は薬剤メーカーが行うなど分担され、めっき液の管理が行われている。表 2 に分析方法と適用する処理液、および分

表 2 分析法と適用するめっき液の分析対象物

分析法	適用するめっき液の分析対象物
キレート滴定法	各種めっき液の金属イオン
沈殿滴定法	シアン浴のシアン、ニッケルめっき液の塩化物
酸化・還元滴定法	クロムめっき、スズめっき液の金属イオン
中和滴定法	アルカリ度、炭酸塩、硫酸、ホウ酸
電気泳動法	無電解めっき液の還元剤、錯化剤、有機酸類
吸光光度法	無電解めっきの金属イオン濃度、界面活性剤
原子吸光分光光度法	金属不純物、微量金属添加剤
ICP 発光分光分析法	金属不純物、微量金属添加剤
蛍光 X 線分析法	金めっき液の金
重量法	金めっき液の金
イオンクロマトグラフィー	無電解めっき液の還元剤、錯化剤、有機酸類
イオン電極法	添加剤として使用する低濃度のフッ化物や塩化物イオン
電位差滴定法	湿潤剤や分散剤などの界面活性剤
サイクリックボルタメトリー	ダマシン、パンプ形成用硫酸銅めっき液の添加剤

析対象物をまとめた。分析方法の詳細は、参考書⁸⁾⁹⁾を参照されたい。

4.1 めっき液中のめっき金属イオン

めっき液中のめっき金属イオンは、クロムめっき液やスズ、金めっき液を除き、0.05 mol/L EDTA 溶液を用いたキレート滴定法が適用されている。

4.2 クロムおよびスズめっき液中のめっき金属イオン

めっき液中に価数の異なる同一金属イオンが存在するクロムめっき液やスズめっき液には酸化・還元滴定法が適用される。六価クロムと三価クロムは、硫酸第一鉄アンモニウムを使用し、0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液を用いた酸化還元滴定で分析を行う。スズめっき液中のスズは、0.05 mol/L ヨウ素溶液を用いる。

4.3 金めっき液中の金

過去に、金めっき液の金の分析は、シアンを含むためドラフト内で過硫酸アンモンを添加しシアンを分解し、これに硫酸、次に硝酸によりヒューミングを行って有機物を分解し、沈殿した金をろ過し、ろつばで焼いて金の重量分析をしていた。近年は、蛍光 X 線を用いためっき皮膜の厚さ測定専用装置（蛍光 X 線膜厚計）により、金めっき液中の金の分析も溶液用のセルを用いて検量線を作成することにより行える。この方法は、電子部品等工業用の金めっきの管理として多く利用されている。

4.4 シアン、および塩化物イオン

亜鉛や銅めっきのシアン化物浴中のシアン、ニッケルめっき液の塩化物イオンの定量には沈殿滴定法が用いられる。クロム酸カリウムを指示薬に 0.1 mol/L 硝酸銀溶液による塩化物イオンの分析は終点が見極めにくい欠点がある。

4.5 電導性塩や陽極溶解促進塩など

アルカリ性めっき液を構成する水酸化ナトリウムや炭酸塩などは、0.5 mol/L 塩酸溶液を用いた中和滴定、硫酸浴中の硫酸やニッケルめっき液中のホウ酸は、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて分析する。

4.6 無電解めっき液の構成成分

類似の有機酸類を数種類使用する無電解めっき液の分析に細管式等速電気泳動法が適用された。無電解めっきが急激に普及した昭和 60 年頃、めっき液分析の専用機器として市販され、普及した。それまでは、金属イオンのキレート滴定法と還元剤である次亜リン酸ナトリウムをヨウ素溶液を用いた 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液による滴定しかなく、分析は長時間を要する作業

であった。等速電気泳動による分析により、数種の錯化剤等も迅速に分析が可能となった。今ではキャピラリー法、またイオンクロマト法へと置き換わり、めっき技術の高度化からめっき液の構成も複雑化しており、機器分析法の利用が拡大している。

無電解めっきは、めっき液中の金属イオン濃度が電気めっきに比べて約1/10程度と低く、かつ還元剤の消耗、浴 pH の変動が大きい。めっき液の分析管理と消費した薬品の補充を頻繁に行う必要がある。このために、自動分析・薬品補充管理装置が開発され使用されている。金属イオンは、金属イオン濃度が薄いため、めっき液の色を測定する比色計と pH 計により、浴の変動を常時監視し、自動的に薬品補充を行う管理手法が行われている。

4.7 めっき液中の金属不純物および微量成分

生産現場におけるめっき液には様々な不純物が混入する。不純物は、めっき外観等に影響を及ぼすため、管理が必要となる。金属不純物の分析には原子吸光光度法が適用されるが、めっき金属イオン濃度が金属不純物濃度に比べてあまりにも高いため、分析できないケースもある。現場では、簡易なめっき実験を行って、めっき外観への影響の出方から不純物濃度を推測する方法がある⁶⁾。原子吸光光度法は、無電解ニッケルめっき液の自己分解の防止のための鉛（数 ppm）、金めっき皮膜の結晶構造を制御するためのコバルト（数百 ppm）などの微量構成成分の分析に利用される。また、ICP 発光分析法も利用される。

4.8 めっき液中の低濃度のフッ化物および塩化物イオン

クロムめっき液の触媒として使用される低濃度のフッ化物イオンや硫酸銅めっき液の光沢剤の作用を補助する塩化物イオンの分析にイオン電極法が利用される。また、塩化物イオンの計測には銀イオンを添加し生成する塩化銀を比濁法により計測する簡易分析器も商品化されている⁷⁾。

4.9 めっき工程とめっき品の管理

めっきは表面を扱う溶液化学反応であることから、多くの工程を経て処理加工がなされる。その他、素材表面の汚れやさび、酸化膜を除去するための脱脂や酸洗いといった前処理工程と水洗、乾燥といった後処理が必要である。最終水洗水が汚れているとしみの発生や腐食の原因になる。各工程における液組成の管理に加え、排水処理まで考慮すると、管理項目は多岐にわたる。

各工程間に必須である水洗水の管理には電気伝導度測定が用いられている。排水処理では、シアン酸の酸化分解や六価クロムの三価クロムへの還元反応、重金属の凝集

沈殿などが使われる。これらは pH 計や ORP 計により管理・制御されている。また、放流水の規制物質の分析管理には、原子吸光分光光度法や ICP 発光分析、現場での排水チェックに簡易分析法¹⁰⁾が適用されている。その他、スラッジの溶出試験や土壌汚染対策にかかわる分析などにも適用される。更に、めっき品については、近年の特定有害物の使用禁止令、いわゆる RoHS 指令により、六価クロムや鉛がめっき品に含まれていないかの調査分析が必要であり、これには ICP 発光分析や蛍光 X 線分析が適用される。めっき皮膜の表面や成分の分析、めっき面の変色や腐食原因の解析には走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX)、オージェ電子分光分析 (AES)、発光分光分析、炭素・硫黄分析、グロー放電発光分析 (GD-OES) などの多くの機器分析が利用されている。

5 おわりに

めっき液の管理分析について、めっき技術者の立場からめっき技術の仕組みや分析管理法を紹介した。湿式めっき技術は、めっきの特長とその原理が理解され、様々な産業からの利用と課題の要請に絶えず応え進化してきた。めっき技術が高度化や高機能化、微細化や超精密化するに伴い、めっき液も複雑化し高度化した。このようなめっき液の成分管理は分析技術の進歩に支えられてきた。めっき加工工程からめっき品に至るまで、これほどまでに分析技術にかかわりのある技術はないのではとも思う。機器分析が主流になった現在、めっき液の分析に利用される容量分析法は、めっき技術者にとって基礎化学を学ぶ上でも貴重な教材にもなる。分析化学の基礎となる定性分析や容量分析、重量分析などに内包する化学が継承されることを願うものである。なお、めっきの種類や用途についてご興味のある方は、インターネットで「めっきガイド」と検索され「芹田一夫の電気めっき講座」を参照されたい。

文 献

- 1) 電気鍍金研究会編：“次世代めっき技術（表面技術におけるプロセス・イノベーション）”，（2004），（日刊工業新聞社）。
- 2) 近藤和夫編著：“初歩から学ぶ微小めっき技術”，（2004），（工業調査会）。
- 3) 渡辺 徹：“ナノ・プレーティング（高精細めっき技術）”，（2004），（日刊工業新聞社）。

土井 正 (Tadashi Doi)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 研究開発部資源環境科学グループ
(〒115-8586 東京都北区西が丘3-13-10)。東京理科大学理学部応用化学科卒業。工学博士。＜現在の研究テーマ＞環境規制・機能対応型めっき液の開発、クエン酸ニッケルめっきの実用化。



- 4) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, Y. Yamashita : *Metal Finishing*, 102, 4, 26 (2004).
- 5) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, Y. Yamashita : *Metal Finishing*, 102, 6, 104 (2004).
- 6) ㈱表面技術協会編：“表面技術便覧”，p. 434, (1998), (日刊工業新聞社).
- 7) ㈱山本鍍金試験器カタログ.
- 8) 日本鍍金材料協同組合編：“めっき技術ガイド”，(2004), (日本鍍金材料協同組合).
- 9) 東京都鍍金工業組合高等職業訓練校実習テキスト (東京都鍍金工業組合).
- 10) ㈱共立理化学研究所カタログ.

標準物質頒布のお知らせ

『有害金属成分化学分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr, Hg)

JSAC 0601-2, JSAC 0602-2 (チップ状)』

頒布価格：50 g 瓶入り各1本，本会団体会員：29,400 円，その他：44,100 円。

『有害金属成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質 (Pb, Cd, Cr) JSAC 0611~0615 (ディスク状)』

頒布価格：ディスク5枚入り1セット，本会団体会員：105,000 円，その他：157,500 円。

『水銀成分蛍光 X 線分析用プラスチック認証標準物質

JSAC 0621~0625 (ディスク状)』

頒布価格：ディスク5枚入り1セット，本会団体会員：73,500 円，その他：110,250 円。

『金属成分分析用土壌認証標準物質

JSAC 0401 (添加), JSAC 0411 (無添加)』

頒布価格：50 g 瓶入り各1本，本会団体会員：52,500 円，その他：78,750 円。

『無機成分分析用土壌認証標準物質 (環境省告示 19 号対応) JSAC 0402, JSAC 0403』

頒布価格：50 g 瓶入り各1本，本会団体会員：52,500 円，その他：78,750 円。

『無機成分分析用河川水認証標準物質

JSAC 0301-1 (無添加), JSAC 0302 (添加)』

頒布価格：JSAC 0301-1, JSAC 0302 の1セット，本会団体会員：52,500 円，その他：78,750 円。

『農薬成分分析用土壌認証標準物質 (シマジン, ディルドリン) JSAC 0441 (シマジン-高濃度), JSAC 0442 (シマジン-低濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本，本会団体会員：52,500 円，その他：78,750 円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ認証標準物質

JSAC 0501 (高濃度), JSAC 0502 (低濃度)』

頒布価格：50 g 瓶入り各1本，本会団体会員：105,000 円，その他：157,500 円。

『ダイオキシン類分析用焼却炉ばいじん認証標準物質

JSAC 0511, JSAC 0512』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本，本会団体会員：52,500 円，その他：78,750 円。

『ダイオキシン類分析用土壌認証標準物質

JSAC 0421 (低濃度), JSAC 0422 (高濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本，本会団体会員：105,000 円，その他：157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質認証標準物質 JSAC 0431 (低濃度), JSAC 0432 (高濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本，本会団体会員：105,000 円，その他：157,500 円。

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質認証標準物質 JSAC 0451 (低濃度), JSAC 0452 (高濃度)』

頒布価格：60 g 瓶入り各1本，本会団体会員：105,000 円，その他：157,500 円。

『微量酸素分析用鉄鋼認証標準物質 JSAC 0111』

頒布価格：瓶入り1個，本会団体会員：15,750 円，その他：23,625 円。

『微量金属成分分析用アルミニウム認証標準物質

JSAC 0121-B(ブロック状), JSAC 0121-C(チップ状)』

頒布価格：各形状とも本会団体会員：12,600 円，その他：18,900 円。

『ウラン・トリウム分析用二酸化ケイ素認証標準物質

JAC 0011~0013』

頒布価格：1セット，本会団体会員：157,500 円，その他：210,000 円。

『ウラン・トリウム分析用高純度アルミニウム認証標準物質 JAC 0021~0023』

頒布価格：1セット，本会団体会員：157,500 円，その他：210,000 円。

『栄養成分等分析用粉乳管理試料 JSAC PT0711』

頒布価格：50 g 瓶入り1本，本会団体会員：9,450 円，その他：14,000 円。

*詳細につきましては下記申込先までお問い合わせください。

申込方法 標準物質名 (製品番号も明記)，数量，申込者氏名，送付先 (郵便番号，住所，所属，電話番号)，団体会員 (会員番号)・その他の別，料金，請求書宛名を明記のうえ，下記にお申し込みください。なお，価格は消費税及び送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 ㈱日本分析化学会社会貢献活動部門事務局 [電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail: shomu2@jsac.or.jp]