

## ノート

## クロメート皮膜中の六価クロム測定法の再現性向上

佐々木 直里\*<sup>1)</sup> 中澤 亮二\*<sup>1)</sup> 田中 真美\*<sup>1)</sup> 土井 正\*<sup>2)</sup> 浦崎 香織里\*<sup>2)</sup>Improved Repeatability of Hexavalent Chromium measurements  
in Chromate Conversion CoatingNaori Sasaki\*<sup>1)</sup>, Ryoji Nakazawa\*<sup>1)</sup>, Mami Tanaka\*<sup>1)</sup>, Tadashi Doi\*<sup>2)</sup>, Kaori Urasaki\*<sup>2)</sup>

キーワード: RoHS, 六価クロム, IEC 62321, ジフェニルカルバジド吸光光度法

Keywords: RoHS, Cr(VI), IEC 62321, Diphenylcarbazide absorption spectrophotometry

## 1. はじめに

欧州の RoHS 指令において, 現在 6 つの有害物質 Pb, Cd, Hg, Cr(VI), PBB (ポリ臭化ビフェニル), PBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル) の使用が規制されている。これらの分析方法の一つとして, 国際規格である IEC 62321 では蛍光 X 線分析法によるスクリーニング分析が提案されている<sup>1)</sup>。しかし, 蛍光 X 線分析装置ではクロムの価数を判別することができず, 全クロム (六価クロム, 三価クロム, 金属クロムの総量) としての分析結果を得ることしかできない。そのため, 全クロムがしきい値未満であることが確認されれば, 六価クロムもしきい値未満であると判断できるが, 全クロムがしきい値以上であると判断された場合, 六価クロムの含有の可能性について確認するためには, さらなる精密分析が必要となる。六価クロムの精密分析方法として, IEC 62321 ではジフェニルカルバジド吸光光度法が提案されているが, 再現性が懸念されているため参考法 (Annex) 扱いとなっている。そこで, 規格に記載されている分析条件での再現性を確認すると共に, 抽出条件を変動させた場合の六価クロム溶出量への影響について報告する。

## 2. 実験方法

2.1 試験片の作製 六価クロムの分析対象試料として, 六価クロムが含有するクロメート皮膜試料の作製を行った。すなわち, IEC 62321 で指定されている表面積 (50cm<sup>2</sup>) を有する平面状の鉄板に, ジンケート浴による亜鉛めっきを施したのちに, 有色クロメート処理を施した (以下試験片と示す)。

2.2 六価クロムの溶出条件 2.1 項で作製した試験片を用いて IEC 62321 に記載されている熱水抽出-ジフェニルカルバジド吸光光度法に準じた方法にて測定を行った。なお, IEC 62321 の条件における六価クロムの抽出方法とし

て, 表面積 50cm<sup>2</sup> の試験片に対し 50mL の熱水に 10 分間浸漬して抽出を行った。さらに, この条件 (抽出時間, 抽出溶媒量, 抽出温度) を変動させた場合の六価クロム溶出量への影響について検討を行った。

## 3. 実験結果

3.1 熱水抽出時間の検討 IEC 62321 における六価クロムの抽出時間は 10 分±0.5 分と記載されている。そこで, 抽出時間を変動させた場合の六価クロム溶出量に与える影響について検討した結果を図 1 に示す。この図から, 抽出時間に伴い, 六価クロムの溶出量は増加する傾向であることが確認できた。また, 有意差検定 ( $p < 0.05$ ) を行ったところ, 図 1 の a・b については有意差が認められたことから, 抽出時間がわずかに異なるだけでも溶出量に影響を及ぼすことが確認できた。したがって, 実際の分析時は可能な限り抽出時間を 10 分に近づける必要がある。

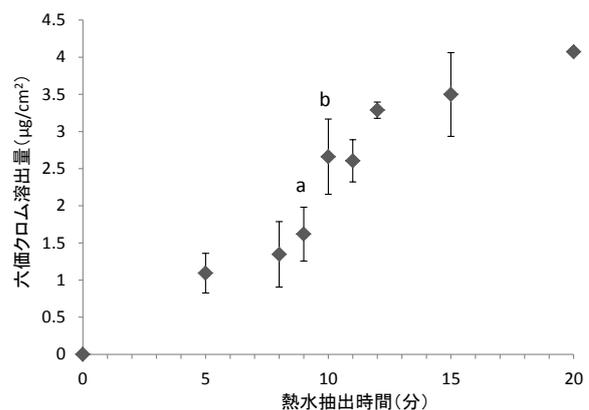


図 1. 熱水抽出時間が六価クロム溶出量に及ぼす影響

3.2 試験片と抽出溶媒の固液比 IEC 62321 における試験片の表面積 (cm<sup>2</sup>) と抽出溶媒 (mL) の固液比は 1 : 1 とされている。そこで, この比率が六価クロムの溶出量に及ぼす影響について検討した結果を図 2 に示す。この図より, 固液比の増加に伴い, 溶出量も増加することが確認で

きた。そのため、分析時には試験片の表面積に対して正確な溶媒量をはかりとる必要がある。また、抽出工程時は溶媒が沸騰状態であるため、溶媒量が徐々に減少してしまい、溶出量のばらつきの原因になりかねない。そのため、抽出工程中は溶媒量が減少した分だけ熱水を注ぎ足すなどの溶媒量をほぼ一定にすることが必要となる。

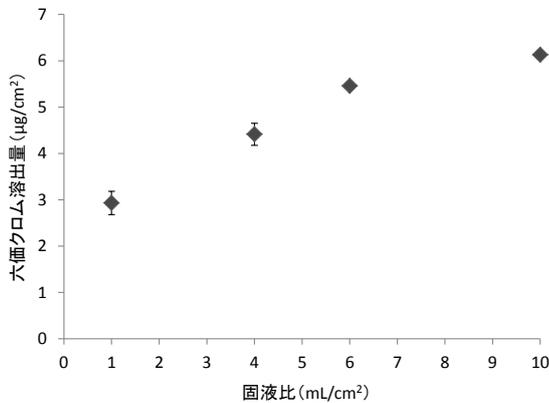


図2. 抽出溶媒の固液比が六価クロム溶出量に及ぼす影響  
表面積 (cm²) を1としたときの抽出溶媒 (mL) の比を横軸に示した

**3.3 抽出温度の検討** IEC 62321 における六価クロムの抽出は、熱水（沸騰水）で行うことと記載されている。そこで、この抽出温度を変動させた場合の六価クロム溶出量に及ぼす影響について検討した結果を図3に示す。この図より、抽出時の溶媒温度の上昇に伴い、六価クロムの溶出量も増加することが確認できた。

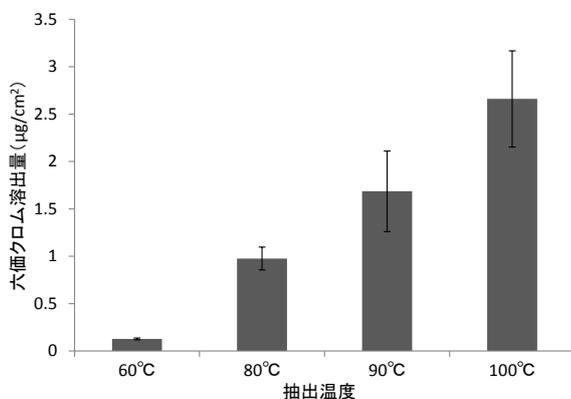


図3. 抽出温度が六価クロム溶出量に及ぼす影響

なお、本研究において熱水抽出を実施した際、3回以上の繰り返し実験を行ったが溶出量にばらつきが見られた。これは、抽出工程時の沸騰状態のばらつきによるものと推測される。つまり、抽出溶媒内部に気泡が出ている状態であったとしても、試験片界面の液温が100°Cに達している場合と達していない場合とでは、六価クロムの溶出量に違いが生じることが示唆される。よって、抽出溶媒の沸騰状態の確認法については、実験者間の差を最小化する対策が必要である。

**3.4 試験片の保管状況の検討** 六価クロムの濃度は時間と保管条件により大幅に変化することが知られており、

IEC 62321 では、試験前の試験品の保管状況について、常温で30日以内のものを試験対象品とすることが規定されている。そこで、促進的に劣化させた試験片の六価クロム溶出量に及ぼす影響について検討する目的で、あらかじめ加熱処理した試験片を使用して六価クロムの抽出試験を行った。すなわち、100°Cに設定したホットプレート上に試験片を10分間静置して加熱処理したのち、直ちに抽出溶媒に投入して六価クロムの抽出試験を行った。その結果、あらかじめ加熱処理を施した試験片は、加熱処理を施さなかった試験片と比べて六価クロムの溶出量が約10%であった（図4）。これは、含水皮膜 ( $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) である六価クロメートに、過剰な熱を与えることによって皮膜中の水分が失われ、水溶性の六価クロムの可動性が失われて不溶性となるためと推測される<sup>(2)(3)</sup>。この結果から、六価クロムの抽出試験を行う際は、試験片の取り扱いに留意する必要があると共に、クロメート処理を施したのちに長期間保管していた試験片については、クロメート皮膜中の脱水縮合が徐々に進み、六価クロム溶出量の低下の要因となる可能性があるため注意が必要である。

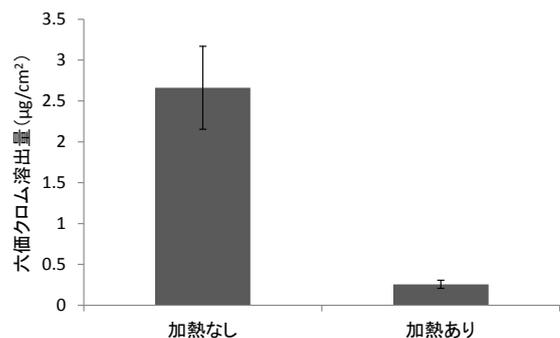


図4. 加熱処理が六価クロム溶出量に及ぼす影響

## 4. まとめ

国際規格である IEC 62321 に記載されている六価クロムの精密分析方法について、抽出時間、抽出溶媒量、抽出温度の誤差、ならびに試験片の保管状態により測定結果に大きな影響を及ぼすことが実験的に明らかになり、測定条件を一定にすることが重要であることを見出した。

(平成24年5月18日受付、平成24年8月2日再受付)

## 文 献

- (1) IEC 62321 Ed.1.0:2008. Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).
- (2) 青江徹博：実用 電気亜鉛めっき技術，日刊工業新聞社 (2010)
- (3) 土井正：図解入門よくわかる最新めっきの基本と仕組み，秀和システム (2010)