

有機材料含有金属塗料の溶出六価クロム分析法の検討

化学技術部 化学評価グループ 城田 はまな
坂尾 昇 治

RoHS/ELV 指令関連の六価クロム分析について、金属塗料を対象とした分析事例を報告する。有機材料を含有する金属塗料をガラス板に塗布した試料について、沸騰水により溶出試験を行い、ジフェニルカルバジド吸光光度法で六価クロム溶出量を測定した。また、塗布したガラス板から剥がした塗料試料をアルカリ溶液により溶出試験を行い、六価クロム溶出量を測定した。両方法とも、僅かながら六価クロムの溶出が確認された。

キーワード：六価クロム，溶出試験，ジフェニルカルバジド吸光光度法，定量分析

1 はじめに

RoHS/ELV 指令が発効されてから 10 年以上経過し、有害物質（鉛・カドミウムなど）の使用が大幅に制限され、また有害物質の分析についても日常的に行われるようになってきた。しかし、新規材料の開発や製造現場での品質管理を行う際に、実際に有害物質が検出されるケースもあるが、分析が困難なため、他機関からの紹介も含め、当所への新規相談が後を絶たない。

六価クロムの分析・評価においては、次のような難点がある。RoHS/ELV 指令で規制されている有害物質の中で、他の金属元素は価数にかかわらず規制されているが、クロムについては、六価のクロムだけが対象となる。クロムを含有する試料については、蛍光 X 線分析法などのスクリーニング分析がなく、精密分析を行わなければならない。

また、六価クロムの精密分析は溶出試験で行うが、溶出条件（溶出液の種類・温度・溶出液量や試料の表面積・形状など）によって結果が大きく左右されることが知られている。分析方法の規格はあるが、試料ごとに最適な条件を検討することが必要となる場合がある。

このように六価クロム分析には多くの課題があるが、当所では可能な範囲で新たな相談・依頼分析に対応している。今回は、有機材料・クロム成分を含有した塗料の六価クロム分析事例を紹介する。

2 実験

2.1 分析試料

黒体塗料を試料とした。有機材料およびクロム成分を含有している。詳細な含有成分は記載がなかった。

2.2 分析装置・試薬

吸光光度計は、日立ハイテクノロジーズ製の U-1800 型を用いた。

分析用試薬は、和光純薬の電子工業用りん酸を除き、関東化学の特級品を用いた。クロム標準液は、関東化学製 1000 mg/L 標準溶液を代用した。六価クロム用としてクロム酸カリウム・硝酸溶液（製品番号 08037-2B）、三価クロム用としては硝酸クロム・硝酸溶液（同上 08037-3B）を用いた。分析に用いた水は、アドバンテック東洋製純水製造装置 RFD342HA で精製した。

2.3 実験方法

黒体塗料を試料とした。沸騰水溶出試験およびアルカリ溶液溶出試験により溶出液を作製した。六価クロムの定量については、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いた。

沸騰水溶出—吸光光度法については、分析法の国際規格 IEC 62321-7-1:2015（旧名称 IEC62321 : 2008 Annex B）を参考にした。本規格は、金属試料の防食被膜に含まれる六価クロムの確認試験である。

アルカリ溶液溶出試験—吸光光度法については、IEC62321 : 2008 Annex C を参考にした。本規格は既に IEC 62321-7-2:2017 に改訂されており、試験方法が大きく変更されている。

3 結果及び考察

3.1 沸騰水溶出—ジフェニルカルバジド吸光光度法による塗料中六価クロム分析

スプレー缶で提供された塗料をガラス板（約 5.2 cm×約 7.6 cm，約 9.50 g）片面に塗布し、風乾した。乾燥後の試料量（ガラス板除く）は 0.24 g から 0.51 g であった。塗布した厚みが一定ではなく、試料量のばらつきは大きかった。

作製したガラス板を溶出試験に用いた。溶出方法は次のとおりである。ガラスビーカーに純水 50ml 程度を入れ、時計皿をのせ、ホットプレート上で加熱した。沸騰状態を目視で確認し、ガラス板を入れ、再度、沸騰してから 10 分間経過したのち、ガラス板を取り出し、放冷した。

つづいて発色・定量操作を行った。溶出液をガラス全量フラスコ（容量 50 ml）に注ぎ、りん酸溶液、ジフェニルカルバジド溶液を順に添加し、定容した。発色後、分光光度計にて波長 540 nm の吸光度を測定した。対照液は純水とした。六価クロム量の計算については、六価クロム溶液により検量線（ブランクを合わせて計 7 点）を作成して用いた。検量線の最高濃度は 1 mg/l とし、その吸光度（ABS）は 0.820 であった。

分析結果は表 1 のとおりである。わずかであるが、紫色の発色が確認され、六価クロムが検出された。併行分析（N=4）でのばらつきは大きかった。

3. 2 アルカリ溶液溶出—ジフェニルカルバジド吸光度法による塗料中六価クロム分析

塗料試料について、アルカリ溶液による溶出試験を行い、六価クロム量の定量を行った。分析方法は主に IEC 62321 : 2008 ANNEX C 規格に従った。本規格は、高分子材料や電子機器部品に含まれる六価クロムを定量する方法が定められた規格である。

今回は、スプレー缶に入った塗料を用いた。ガラス板に塗布し、風乾後、へらを用いて剥がし、再度、風乾した。プラスチックビーカーに試料 0.50 g を秤量した。併行分析（N=3）で行った。空試験（試料を入れないで、同操作を実施）も行った。あわせて、三価クロム・六価クロムを各々 10 mg 相当分加え、添加回収試験を行った。

表 1 塗料の沸騰水溶出試験による六価クロム分析

試料番号	0	1	2	3	4	平均 (N=4)
塗料試料量	-	0.51 g	0.50 g	0.40 g	0.24 g	0.41 g
吸光度 (ABS)	0.003	0.027	0.026	0.026	0.020	0.025
六価クロム量	0.10 µg	1.52 µg	1.46 µg	1.46 µg	1.09 mg	1.4 mg
重量当たり濃度	-	2.98 mg/kg	2.92 mg/kg	3.65 mg/kg	3.18 mg/kg	3.2 mg/kg
表面積当たり濃度	-	0.0384 µg/cm ²	0.0369 µg/cm ²	0.0369 µg/cm ²	0.0275 µg/cm ²	0.035 µg/cm ²

表 2 塗料のアルカリ溶液溶出試験による六価クロム分析

試料番号	0	1	2	3	平均 (N=3)	4 (三価クロム添加)	5 (六価クロム添加)
試料量	-	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g	0.50 g
発色前吸光度 (ABS)	0.000	0.001	-0.002	-0.001	0.000	-0.006	0.002
発色後吸光度 (ABS)	0.001	0.057	0.056	0.050	0.055	0.060	0.119
六価クロム量	-	7.35 µg	7.22 µg	6.44 µg	7.0 µg	7.73 µg	15.34 µg
重量当たり濃度	-	14.7 mg/kg	14.4 mg/kg	12.8 mg/kg	14 mg/kg	15.4 mg/kg	30.6 mg/kg

水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウム混合溶液 50 ml を入れ、ホットプレートで 90℃以上に加熱し、攪拌しながら溶出した。3 時間経過後、放冷した。溶出液をろ過し、ろ液を希硝酸で pH7.5 程度に調整し、ポリメスフラスコにて 100 ml に定容した。5 ml 分取し、発色前吸光度として測定した。対照液は純水とした。発色前の吸光度はごく微量であることを確認した。その後、残りの試料溶液を希硫酸で pH2 に調整し、ジフェニルカルバジド等の試薬を添加し、再度 100ml に定容した。発色した溶液の吸光度を測定した。結果は表 2 のとおりである。ばらつきは大きいですが、平均 14 mg/kg の六価クロムが検出された。空試験では、ほぼ検出されなかった。添加回収試験では、六価クロムでは 83 % となった。ANNEX C 規格で認められている回収率（80 %～120 %）の範囲内であった。三価クロムでは 7.5 % となったが、試料や溶出試験時のばらつきも大きい。ため、有意差があるかどうかは確認できなかった。

4 むすび

市販品である有機材料含有の塗料を試料として、六価クロム溶出試験を行った事例を紹介した。純水やアルカリ溶液による溶出試験において、僅かではあるが呈色が確認された。溶出液や溶出条件に課題が残り、分析結果もばらついたものとなった。

溶出試験による六価クロム分析には多くの課題があるが、当所では可能な範囲で新たな相談・依頼分析に対応している。市販品を分析する場合、試料の形状や数量などの制約があることも多いが、分析可能な範囲で対応している。

今回検討した規格は既に改訂されているため、今後、改訂された規格での分析についても検討し、相談・依頼分析に対応する予定である。