

Application News

No. A512

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

クロメート皮膜中の6価クロムと溶出液中の金属イオンの測定 – UV-1280 水質測定プログラムの活用 –

Measurement of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coating and Metal Ions in Eluate
- Application of Water Analysis Program for UV-1280 -

電気電子分野では、電気・電子機器によって工業排水に関する規制（JIS K 0102 工場排水試験方法）だけでなく、含まれる特定有害物質の使用制限（RoHS 指令）に対応する必要があります。そのため、耐食性のためのクロメート処理に使用する処理剤を6価クロムから3価クロムに変更したり、金属接合するはんだとして鉛を含まないはんだに変更したりしています。または、これら成分の有無や廃液中の量を管理する必要があります。

紫外可視分光光度計 UV-1280 水質測定プログラムでは、共立理化学研究所のPACKTESTシリーズを用いることで、6価クロムや鉛など22種39項目を簡単に測定できます。

今回、UV-1280 水質測定プログラムを使用して、ネジのメッキに使用されている6価クロムの量と市販の鉛や銅製品から溶出する金属イオンの量を測定しましたので紹介します。

K. Sobue

■クロメート皮膜中の6価クロム測定

Measurement of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coating

UV-1280 と共立理化学研究所のPACKTESTの外観を Fig. 1 に示します。水質測定プログラムでは測定手順が画面に表示されるので、画面指示に従うだけで目的成分の濃度を測定することができます。その一例を Fig. 2 に示します。また、トレンドグラフ機能を用いることで日々の濃度変化を確認できます。トレンドグラフの詳細は、アプリケーションニュース No. A503 を参照ください。異なるクロメート処理がされている市販のネジを、IEC 62321 に記載されている熱水抽出を行い、PACKTEST 6価クロムを用いて測定を行いました¹⁾。Fig. 3 に試料の外観を、Table 1 に測定条件を示します。

IEC 62321 中の計算式を参考にネジの表面積 (cm²) を算出し、抽出に使用する純水の液量をネジ 1 cm² 当り 1 mL になるように調整しました¹⁾。また、ネジの表面積の合計が 25 cm² を上回るように一回の測定で、有色クロメートネジは3個、光沢クロメートネジ及び黒色クロメートネジは4個使用しました。抽出溶媒を沸騰させ、試験片を入れて10分間加熱後、試験片を取り出し溶液を室温とし、定容、必要に応じ、希釈した後に測定をしました。測定の結果を Table 2 に示します。

Table 1 測定条件
Measurement Conditions

使用装置	UV-1280 水質測定プログラム PACKTEST 6価クロム
測定項目	6価クロム (PACKTEST)



Fig. 1 UV-1280 およびPACKTESTの外観図
UV-1280 and PACKTEST

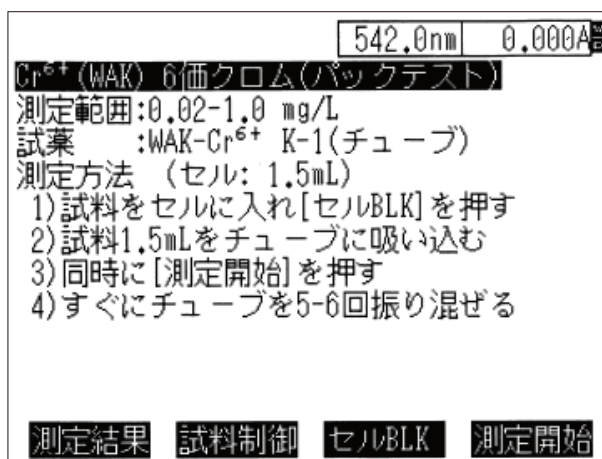


Fig. 2 6価クロム (PACKTEST) の測定手順
Measurement Procedures of Hexavalent Chromium (PACKTEST)



Fig. 3 クロメート処理されたネジ
Chromate-Coated Screws

Table 2 抽出された6価クロムの量と計算式
Concentration of Extracted Hexavalent Chromium and
Formula to Calculate Concentration of Hexavalent Chromium

	有色クロメートネジ 表面積19.6 cm ²		光沢クロメートネジ 表面積12.1 cm ²		黒色クロメートネジ 表面積12.2 cm ²	
	抽出液 (mg/L) ※1	抽出量 (μg/cm ²)	抽出液 (mg/L)	抽出量 (μg/cm ²) ※3	抽出液 (mg/L) ※2	抽出量 (μg/cm ²)
1回目	0.37	3.73	0.02未満	-	0.49	0.97
2回目	0.26	2.55	0.02未満	-	0.72	1.44
3回目	0.48	4.79	0.02未満	-	1.03	2.06

※1 抽出液を10倍希釈して測定
※2 抽出液を2倍希釈して測定
いずれも表中の値は希釈後の測定値
※3 抽出液が検出下限値未満なため未計算

$$Cr(VI) = \frac{C \times V}{S} \times DF$$

Cr(VI) : クロメート皮膜中の6価クロムの量 (μg/cm²)
C : 濃度 (mg/L), V : 抽出溶媒 (mL)
S : 表面積 (cm²), DF : 希釈率

有色クロメートネジと黒色クロメートネジでは6価クロムが検出され、光沢クロメートネジでは検出されませんでした。なお、有色クロメートネジを入れた溶液は10倍希釈し、黒色クロメートネジを入れた溶液は2倍希釈して測定しました。Table 2において、繰り返し3回測定した値がばらついた要因は試料自体の違い以外に、抽出時間や抽出溶媒の量、温度などによるものと推測されます²⁾。

製品から溶出する金属イオンの測定

Measurement of Metal Ions Eluted by Samples

鉛は低融点で加工しやすく、比重が大きいため釣りのおもりやはんだの材料に用いられています。銅は電気伝導度や熱伝導率が良いため、電線や調理器具などに使われています。また、殺菌効果もあると言われてます³⁾。

3個の鉛製のおもり(6号, 約22.5 g)を50 mLの純水(室温)に浸し、溶出時間を変えて溶出する鉛イオンの測定を行いました。また、10円玉、銅線、銅板を1日50 mLの純水(室温)に浸し、微量に溶出する銅イオンを測定しました。Fig. 4に試料を、Table 3に測定条件を、Table 4, 5に測定結果を示します。

Table 3 測定条件
Measurement Conditions

使用装置 : UV-1280
水質測定プログラム
バックテスト 鉛セット, 銅
測定項目 : 鉛, 銅

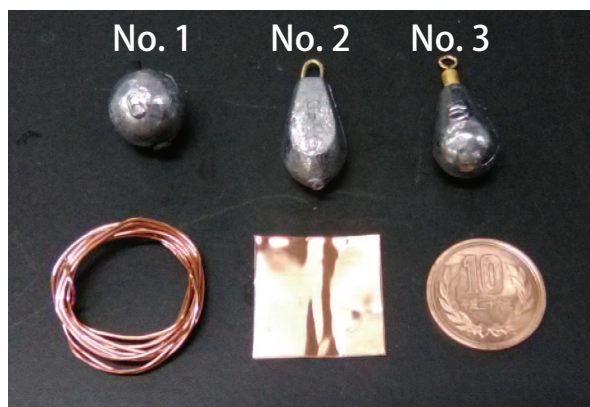


Fig. 4 鉛製品と銅製品
Lead Samples and Copper Samples

Table 4 溶出された鉛イオンの量と時間の関係
Relation between Concentration of Eluted Lead Ion and Elution Time

	溶出時間		
	1分	2分*4	5分*5
No. 1	0.31 mg/L	0.66 mg/L	1.68 mg/L
No. 2	0.41 mg/L	0.74 mg/L	2.15 mg/L
No. 3	0.32 mg/L	0.85 mg/L	3.76 mg/L

※4 抽出液を2倍希釈して測定
※5 同じく10倍希釈して測定
いずれも表中の値は溶出液濃度への換算後の値

Table 5 溶出された銅イオンの量
Concentration of Eluted Copper Ion

試料	重さ	溶出量
銅線	2.85 g	0.1 mg/L未満
銅板	1.18 g	0.33 mg/L
10円玉	4.43 g	0.33 mg/L

鉛製のおもりは時間とともに溶出量が多くなりました。また形状によって溶出量が違うこともわかりました。銅板と10円玉からは微量ですが銅イオンの溶出を検出しましたが、銅線からは検出できませんでした。銅線表面には絶縁目的でエナメルコーティング処理されており、これが銅線から銅イオンが検出されない理由と考えられます。

まとめ

Conclusion

UV-1280用水質測定プログラムと共立理化学研究所のパックテストシリーズを用いることで、クロメート皮膜中の6価クロムの量や製品から溶出する金属イオンの量、メッキ液や廃液中の金属イオンの量などの管理が可能となります。

[参考文献]

- 1) IEC 62321-7-1/Ed.1: Presence of hexavalent chromium (Cr(VI)) in colourless and coloured corrosion-protected coatings on metals by the colourimetric method
- 2) 佐々木直里, 中澤亮二, 田中真美, 土井正, 浦崎香織里: クロメート皮膜中の六価クロム測定法の再現性の向上, 東京都立産業技術センター研究報告, 第7号(2012)
- 3) 一般社団法人 日本銅センター ホームページ
<http://www.jcda.or.jp/>