

超音波抽出による樹脂中の六価クロム定量分析

材料技術研究所 市川進矢¹・宮田裕之²

Quantitative Analysis of Hexavalent Chromium in Plastics by Supersonic Wave Extraction

S. Ichikawa & H. Miyata

2006年7月に欧州で施行されるRoHS指令の規制対象物質として六価クロムがあげられている。電気・電子機器に用いられる電線被覆材などの樹脂部品も対象となるが、樹脂中の六価クロム定量分析については分析手法が確立されていない。そこで当社では、各種抽出液ならびに抽出方法の検討を行い、現在の公定法と比べて迅速かつ抽出効率の高い新手法を開発した。新手法では、DIN53314「皮革中の六価クロム測定方法」で20%程度であった抽出効率を80%まで向上できた。

また、分析法としてイオンクロマトグラフ(ICS-2000)の検討を行い、グラジェント機能と電解型脱塩装置により、公定法で採用されているジフェニルカルバジド吸光度法よりも高感度で測定できることを確認した。

Hexavalent chromium [Cr(VI)] has been the object substance of RoHS Directive which will be enforced in July 2006. The plastic parts of electrical equipments, as a jacket of electric wire, will be included the Directive, but the analytical method of Cr(VI) in plastics has not been established. So We investigated the various solvents and method of extraction of Cr(VI) from plastics and developed the high efficient new method. The extraction efficiency has been improved from 20% (by DIN53314 method) to 80% (by our new method)

Besides we examined ICS-2000 system preconfigured ion chromatograph that is incredibly easy to use with isocratic or gradient conductivity-based methods. And we confirmed that this system was more sensitive than diphenylcarbazide spectrophotometric method.

1. ま え が き

近年、欧州規制(RoHSおよびELV指令等)で対象物質となった六価クロム(以下Cr(VI))は、害の無い三価クロム(以下Cr(III))との間でクロムイオン種の変化を起こすため、Cr(VI)としての定量には細心の注意が必要とされている。

また樹脂中のCr(VI)分析手法については、素材自体の溶解性に乏しいため、樹脂中のCr(VI)全量を抽出する確固たる方法は現時点では存在しておらず、各分析機関においては公定法を用いた溶出法による定量を試行錯誤で行っているのが実情である。そこで今回、これら樹脂中のCr(VI)の抽出法を検討し、より抽出率の高い分析法を確立した。

2. クロム化合物の性質と種類

クロム化合物¹⁾は、安定なイオン種としてはCr(VI)とCr(III)があり、その他のイオン種は不安定で通常の状態では存在しない。

また、天然の存在形態はCr(VI)として存在していることがほとんどで、Cr(VI)化合物は人為的な要因で作られたものである。

クロムは人間にとって必要な必須元素であり、人体内で約0.03ppmの割合で存在し、体内においてグルコースの代謝等に寄与しているため、不足するとクロム欠乏症に陥る。ここでの必須元素とされているクロムは、Cr(VI)の状態のものであるが、Cr(VI)は消化管からの吸収率が非常に低いことも特徴的である。

それに対してCr(III)は、皮膚や呼吸器系統からの吸収率が高く、吸収されたCr(III)は体内の広範囲に分布されるようになる。その後、Cr(III)自体の強力な酸化剤としての効果と、体内に存在する還元剤の効果により徐々にCr(VI)へと変化するが、その過程において発が

1 材料評価センタ

2 材料評価センタ長(工博)

表 1 主なクロム化合物と用途
Table 1. Representative chromium compound and use.

価数	化学式	化学名	用途
()	K_2CrO_4	クロム酸カリウム	クロム化合物の原料, 顔料, 皮なめし
	$K_2Cr_2O_7$	重クロム酸カリウム	酸化剤, メッキ, 顔料, 写真, 電池, 皮なめし
	CrO_3	酸化クロム	メッキ, 研磨剤, 顔料, 触媒, 皮なめし
	$ZnCrO_4$	クロム酸亜鉛	防錆顔料, 耐食剤
	$PbCrO_4$	クロム酸鉛	顔料, 塗料, インキ
	Na_2CrO_4	クロム酸ナトリウム	防錆, 皮なめし, 石油精製
	$(NH_4)_2CrO_4$	クロム酸アンモニウム	染料, 印刷, 陶磁器工業, 写真, 触媒
	$MgCrO_4$	クロム酸マグネシウム	防錆, 表面処理
	$CaCrO_4$	クロム酸カルシウム	顔料, インキ, 皮なめし
	$SrCrO_4$	クロム酸ストロンチウム	防錆顔料
	$BaCrO_4$	クロム酸バリウム	防錆, 顔料, 写真, 皮なめし
()	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	塩化クロム(水和物)	研磨剤, 皮なめし, 染色助剤, 触媒
	$CrCl_3$	塩化クロム(無水物)	研磨剤, 皮なめし, 染色助剤, 触媒

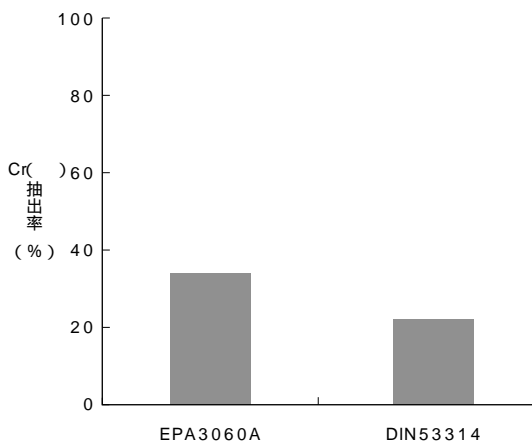


図 1 公定法による樹脂中の Cr () 抽出率
Fig. 1. Cr (VI) extraction rate in resin by public fixed rule.

ん性等の毒性を示すものと考えられている。RoHS 指令等において、クロム全体が規制対象ではなく Cr () に限定されているのは、上記の理由によるものである。

なお、クロム化合物の代表的なものは Cr () として重クロム酸カリウム、Cr () として塩化クロム等があるが、主なクロム化合物と用途については表 1 に示すとおりである。

3. 樹脂中 Cr () 定量分析法の現状および問題点

現在のところ、樹脂中の Cr () 定量分析に関する公定法は存在しないが、樹脂以外の試料から Cr () を抽出する代表的な公定法として、EPA SW846-3060A 「Cr () 定量のためのアルカリ分解法²⁾」や DIN53314 「皮革中の Cr () 含有量測定方法³⁾」等がある。

各分析機関では、これらの公定法を用いて樹脂中の Cr () の定量分析を検討しているが、その中においてさまざまな問題が確認されている。

3.1 抽出法における問題点

EPA3060A 法は、高濃度のアルカリ水溶液、DIN53314

法は、リン酸緩衝液を用いた抽出法であるが、これらの手法にて樹脂中の Cr () 抽出を行った場合の抽出率は、あまり良好でないことが知られており、われわれの検討においても抽出率は低調であった。結果を図 1 に示す。

また EPA 3060A 法は 1 時間の加熱による抽出で、DIN53314 法に至っては 3 時間の振とう抽出となることから、分析時間を多く取られる手法であると言える。

その他として、強酸性の条件下では Cr () から Cr () に還元され、強アルカリ性では Cr () から Cr () へと酸化されることから、抽出液はイオン種を安定に保つことが必要不可欠な条件となる。

3.2 現状測定法における問題点

EPA3060A や、DIN53314 および JIS K0102 「工場排水試験方法⁴⁾」等にて定められている最も代表的な Cr () 定量法はジフェニルカルバジド吸光光度法であるが、本手法は発色定量法であるため、着色した抽出液や共存元素 (V (), Fe (), Mo () など) の影響を受け、誤差を生じる可能性がある。また、クロムの酸化還元に寄与する物質の混入にも留意する必要がある。そのため、他の測定手法としてイオンクロマトグラフに発色定量や誘導結合プラズマ質量分析を組み合わせ、イオンクロマトグラフ - ポストカラム法およびイオンクロマトグラフ - 誘導結合プラズマ質量分析法についても一部の Cr () 測定の公定法として採択されている。

これらの手法は、非常に高感度な分析を行うことができ、また Cr () と Cr () との同時分析も可能であるが、装置の導入コストは比較的高い。

4. 試験条件の検討

前述の Cr () 定量分析法についての問題点を考慮し、簡便かつ高抽出率を確保し得る抽出法の比較試験を行った。また本試験に関する確認方法として、一般的な Cr () 定量法であるジフェニルカルバジド吸光光度法に加えて、迅速、簡便かつ汎用性の高いイオンクロマトグラフによる Cr () 定量法について検討した。

さらに、抽出法の比較試験で得られた結果をもとに、より高抽出率を確保し得る試験条件を求めた。

4.1 分析装置

紫外可視吸光度計 (UV/VIS)

: Ultraviolet/Visible Spectrophotometers

イオンクロマトグラフ (IC) : Ion Chromatograph

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES)

: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry

4.2 ジフェニルカルバジド吸光度法の確認

市販されている関東化学製Cr1000ppm溶液(化学分析用)を希釈したものをCr()標準溶液とし、JIS K0102 65. 2. 1に記載のジフェニルカルバジド吸光度法に準じた方法にて発色を行い、UV/VISにて540nmの吸光度測定を行ったところ、得られた検量線の直線性は良好であった。結果を図2に示す。

また、発色に影響を及ぼす共存元素として知られているV(), Fe()およびMo()について確認したところ、V()については数分で退色し、Mo()については吸光度が弱く、JIS K0102 65. 2. 1にて定められているCr()の定量範囲(2~50 μg)では問題は見られなかった。Fe()については、高濃度で存在する場合において黄色の発色が見られ、50 μg以下であれば特に発色も見られず影響は小さいものと考えられる。

ただし、Cr()の定量をジフェニルカルバジド吸光度法のみで確認する場合には、ICP-OESにて全クロム量と同時にFeやVおよびMoの定量も実施しておくことが望ましいと思われる。

4.3 イオンクロマトグラフによるCr()定量法の確認

イオンクロマトグラフ(以下IC)では、一般的には電気伝導度検出器を用いて成分の分析を行うが、従来型の装置で使用されている溶離液(Na₂CO₃/NaHCO₃混合溶液)では、溶離液自体のバックグラウンド電気伝導度が非常に高く、それに対して測定対象のCr()自体の電気伝導度

が比較的低いため、結果として感度が低下してしまい、IC単体での微量のCr()分析は困難であった。従来からCr()の分析が、IC-ポストカラム法やIC-誘導結合プラズマ質量分析法が採択されているのは、検出感度の問題に拠るところが大きい。

今回は、電気伝導度検出器のイオンクロマトグラフではあるが、KOH溶離液自動生成(グラジエント)機能と電解型脱塩装置(サブレッサ)を有した装置を使用してCr()の測定を行い、JIS K0127「イオンクロマト分析通則」に従って標準偏差(s)を求めて、検出下限および定量下限を算出した。結果を表2に示す。

得られた定量下限は、前述のジフェニルカルバジド吸光度法による定量下限0.1 μg/mlより高感度であった。

これは電解型脱塩装置による操作によって、分析対象のCr()が電気伝導度の低いK₂CrO₄から電気伝導度の高いH₂CrO₄へと変換されたことに加えて、溶離液のKOHも同様に脱塩されてバックグラウンドが低下した作用により、感度が向上したものと考えられる。

また当然のことではあるが、ICによるCr()定量の検量線の直線性は良好で、ダイナミックレンジも広い。ICによるCr()の検量線結果を図3に示す。

結論としてICによるCr()の定量は、Cr()分析における抽出液について、前処理を一切必要とせずに装置に直接導入可能な手法であり、1検体10分以内で測定可能であったことから、迅速・簡便かつ高感度分析可能な測定法であることが確認された。

表2 ICによるCr()検出下限および定量下限

Table 2. A search limit and a fixed quantity limit of Cr(VI) analysis by IC.

算出値	μg/ml
検出下限(3s)	0.0030
定量下限(10s)	0.010

s: 標準偏差

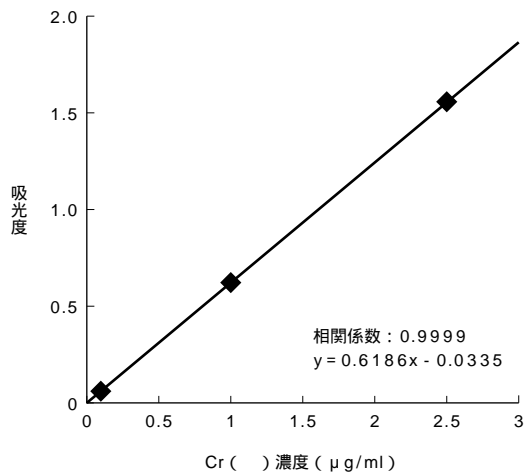


図2 ジフェニルカルバジド法によるCr()の検量線
Fig. 2. Calibration graph for the Cr(VI)-diphenylcarbazide method.

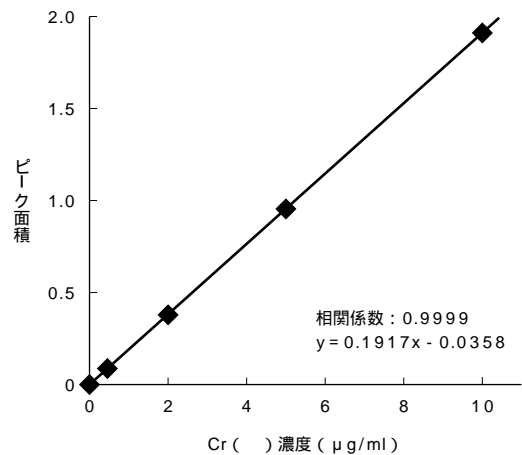


図3 ICによるCr()の検量線
Fig. 3. Calibration graph for Cr(VI)-IC.

4.4 各種抽出法の比較

既知量のCr(Ⅵ)(K₂CrO₄)を導入したエポキシ樹脂(凍結粉碎にて1μm程度に微粉化したもの)を各種抽出法(加熱, 振とう, 加圧加熱および超音波)により抽出した溶液について, 全クロム量をICP-OESにて定量し, Cr(Ⅵ)量をジフェニルカルバジド吸光光度法を用いて定量を行い, 比較試験を行った. 今回用いた抽出条件および抽出液は表3および表4のとおりである.

なお使用する抽出液・抽出法によっては, クロムイオン種の変化を起こす可能性が考えられることから, それらの変化も含めて確認した. また, 抽出液・抽出法による差異を明確にするため, EPA3060AやDIN53314にて使用されている抽出液よりも低濃度にて調整した. 結果を図4に示す.

抽出液として酒石酸ナトリウムを用いた場合は, 加熱・振とう・超音波抽出においてCr(Ⅵ)抽出率が高く, 特に超音波抽出において若干の優位差がみられた. 酒石酸については, 加熱において抽出はされたものの, 振とう・超音波においてはCr(Ⅵ)として確認されなかった. これ

表3 樹脂中Cr(Ⅵ)抽出条件

Table 3. Extract condition of Cr(VI) in plastics.

抽出方法	抽出条件
加熱抽出	EPA3060A に準じたもの
振とう抽出	DIN53314 に準じたもの
超音波抽出	超音波照射による抽出
マイクロウェーブ抽出	密閉容器内での加熱

表4 樹脂中Cr(Ⅵ)抽出液

Table 4. Solvent of Cr(VI) in plastics.

略称	抽出液
酒石酸Na	酒石酸ナトリウム水溶液
酒石酸	酒石酸水溶液
KOH	水酸化カリウム水溶液
K ₂ CO ₃	炭酸カリウム水溶液
H ₂ O	純水

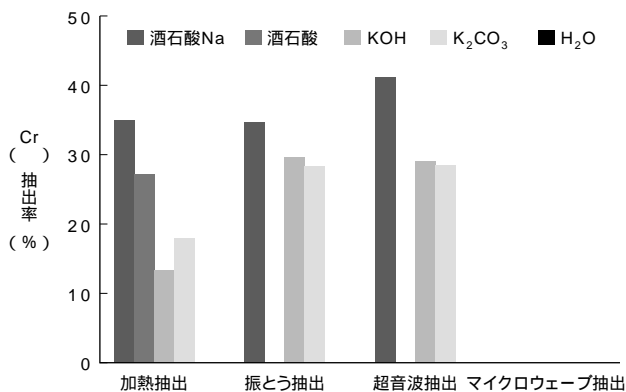


図4 抽出法と抽出液によるCr(Ⅵ)抽出率の比較

Fig. 4. Comparison of Cr(VI) extraction efficiency for method of extraction and the various solvents.

は, 酒石酸がCr(Ⅵ)に対して還元剤として作用し, Cr(Ⅵ)へとイオン種が変化したものと考えられる.

水酸化カリウム, 炭酸カリウムについては, 酒石酸ナトリウムと比べると多少劣るが, 振とう抽出および超音波抽出において, 比較的良好な結果を得ている. 純水においては, いずれの方法においてもほとんど検出されず, 全く抽出されないことを確認した. そしてマイクロウェーブ抽出は, すべての抽出液においてCr(Ⅵ)として確認されなかった. これは, 高温・高圧条件下においては, 還元剤の存在や酸性条件の有無に関わらず, Cr(Ⅵ)がCr(Ⅲ)へと還元されることを示している.

4.5 超音波法による樹脂中Cr(Ⅵ)抽出

抽出手法の比較試験から, 超音波法が他の手法と比べて有意差があったことや, 簡便かつ迅速に行える試験法であることから, 樹脂中Cr(Ⅵ)の抽出率向上を目的とした抽出液の比較試験を超音波法を用いて検討した. 結果を図5に示す. なお結果に示すEPA 3060AおよびDIN53314の試験法については, 各々の公定法に準じたものとした.

結果は, EPA3060Aの抽出率が34%, DIN53314は21.6%であった. それに対し, 超音波法を用いた抽出試験は何れも抽出率が60%を超えており, 公定法と比較して十分に高抽出率を得られることを確認した.

5. むすび

今回は, K₂CrO₄を対象とした実験によって開発を行った樹脂中のCr(Ⅵ)抽出法が, 従来公定法と比較して迅速・簡便かつ優れた抽出効率を有することが確認できた. しかしながら, その抽出率は100%ではなく, またクロム化合物の種類によっては抽出困難なものもあるため, 完全な定量方法ではない. 今後, 抽出効率のさらなる向上を目指して検討を行っていく.

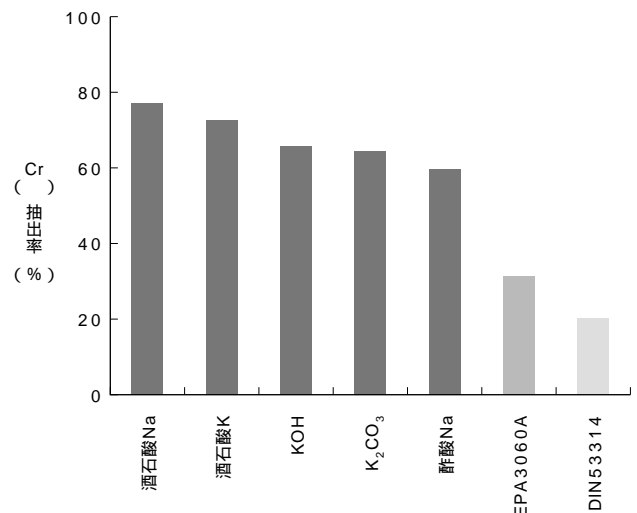


図5 超音波による樹脂中Cr(Ⅵ)抽出試験の抽出液による比較

Fig. 5. Extraction examination of Cr(VI) in plastics by supersonic wave extraction method for comparison of the various solvents.

参 考 文 献

- 1) 水島ほか：化学大辞典，共立出版，1964
- 2) EPA SW846-3060A：Cr()定量のためのアルカリ分解
- 3) DIN53314：皮革中のCr()含有量測定方法
- 4) JIS K0102：工場排水試験方法