

測定手順書(試案)

クロメート皮膜中の6価クロム(Cr(VI))の測定

Determination of Hexavalent Chromium Cr(VI) in Chromate Conversion Coatings

地域イノベーション創出共同体形成事業
計量・計測分科会環境分析研究会 (RoHS 研究会)

注記: 本手順書案は、地域イノベーション創出共同体形成事業計量・計測分科会環境分析研究会 (RoHS 研究会) (2008-2009 年)によって行われた共同測定や関連の研究の成果をもとに作成された。現時点で本手順書は公式な手順書、あるいは規格ではなく、あくまで試案に過ぎない。

免責: 地域イノベーション創出共同体形成事業、(独)産業技術総合研究所及びその関係者は、本文書に書かれている内容の完全性、確実性に関していかなる保証も行いません。また、本文書に起因するいかなる損失に対して一切の責任を負いません。

目次

1 適用範囲	4
2 警告	4
3 参照した成果及び規格	4
4 術語と定義	4
5 原理	5
6 装置	5
7 器具	6
8 試験試料と試薬	7
9 溶液の調製	8
10 抽出操作と測定溶液の調製	9
11 吸光度測定	10
12 データの報告	10
13 精度	11
付属書 A(参考) 検量線	12
付属書 B(参考) 報告書の書式例	13
参考文献	14

クロメート皮膜中の6価クロムの測定

Determination of hexavalent chromium Cr(VI) in Chromate Conversion Coatings

1 適用範囲

この手順書は、クロメート皮膜から抽出された6価クロム(Cr(VI))の量を定量する方法を示したものである。より具体的には、クロメート皮膜を沸騰状態にある純水に一定時間浸漬して Cr(VI)を純水中に抽出した後、ジフェニルカルバジドを抽出液に加えて発色させ、発色した抽出液の 540 nm での吸光度を計測して Cr(VI)量を定量する方法を示している。

備考 本手順書はクロメート皮膜中の Cr(VI)量の定量法を規定したものではない。

2 警告

本手順書では、有害物質の取扱いが示されているが、それらの安全な取扱いについては記載されていない。本手順書を使用するにあたっては、これら有害物質の安全性情報(例えば MSDS など)などを入手し、安全に取り扱えるようにしなければならない。

3 参照した成果及び規格

この手順書では以下の共同測定の成果、及び規格を参照している。

- (1) 環境分析研究会第1回共同測定(2008年)
- (2) 環境分析研究会第2回共同測定(2009年)
- (3) 環境分析研究会第3回共同測定(2010年)
- (3) EN 15205:2006, “Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers – Qualitative analysis”
- (4) IEC 62321:2008, “Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)”

備考 参考となる同様の JIS 規格が他にもいくつかある[1,2]

4 術語と定義

4.1 クロメート皮膜(Chromate Conversion Coatings)

クロメートとは示性式が H_2CrO_4 と表されるクロム酸である。クロメート処理はクロム酸塩を含む液に亜鉛メッキなど施した金属を浸して表面に耐食性のある皮膜を形成する処理である。この皮膜をクロメート皮膜といい、防錆の効果がある。

4.2 6価クロム(Hexavalent Chromium)

水溶液中では Cr^{6+} として存在するわけではなく、クロム酸塩の形で存在する。価数は6価のクロムであり、Cr(VI)と記す。

4.3 吸光度(Absorbance)

通過する光の吸収度合いを表す量で、次式で定義される:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = kcl \quad (1)$$

ただし、

A	吸光度
I_0	参照液の透過光強度
I	溶液の透過光強度
k	モル吸光係数に比例する物質固有の定数
c	質量濃度
l	光路長

である。

4.4 ジフェニルカルバジド(Diphenyl Carbazide)

ジフェニルカルバジドは 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド (1,5-Diphenylcarbonohydrazide) が正式名称である。図1(a)にその化学構造式を示す。ジフェニルカルバジドは Cr(VI)により酸化され、図1(b)に示すようなジフェニルカルバゾン (Diphenylcarbazone) になるとされる。

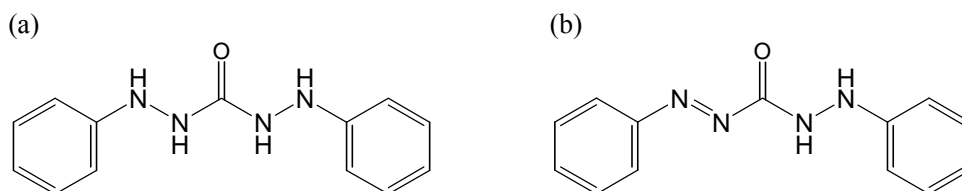


図1. (a) ジフェニルカルバジド (1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド、1,5-Diphenylcarbonohydrazide, CAS 140-22-7, $M=242.282$)、及び(b) ジフェニルカルバゾン (Diphenylcarbazone, CAS 538-62-5, $M=240.226$) の化学構造式。

5 原理

クロメート皮膜で被覆された板状金属片やネジなどを熱水などに浸漬すると、皮膜から Cr(VI)が抽出される。抽出される Cr(VI)の量は、抽出温度、抽出時間、又は熱水の水素イオン濃度 (pH) などに依存することが知られている。

抽出液にジフェニルカルバジドを加えると、Cr(VI)によってジフェニルカルバジドが酸化され、ジフェニルカルバゾンに変わる。このジフェニルカルバゾンと3価クロム (Cr(III)) とが複合して錯体を形成し、540 nm 付近の光を吸収するため無色の抽出液が赤紫色になる[3]。抽出液中の Cr(VI)濃度が高いほど色が濃くなる。

発色した抽出液の波長 540 nm での吸光度を吸光光度計又は分光光度計により測定する。参照液の吸光度も測定する。抽出液の吸光度から参照液の吸光度を差し引き、過剰吸光度を算出する。過剰吸光度は Cr(VI)濃度に比例するので、Cr(VI)の濃度が分かっている標準液の過剰吸光度をあらかじめ測定しておき、過剰吸光度と Cr(VI)濃度との関係を表す検量線を作成しておく。この検量線を使えば抽出液の過剰吸光度から抽出液中の Cr(VI)濃度が決定され、最終的に抽出液の体積と濃度とから抽出された Cr(VI)の質量が決定される。

6 装置

6.1 吸光光度計又は分光光度計

6.1.1 吸光光度計又は分光光度計

吸光光度計又は分光光度計は波長 540 nm での吸光度を測定できる能力がなければならない。分光光度計は吸収スペクトルを取ることができるので、妨害物質の影響を見るには都合がよい。なお、分光光度計の測定方式はシングルビーム又はダブルビームのいずれでもよい。

6.1.2 測定セル

要求される精度を得るために測定セルの光路長を変えてもよい。セルの光路長は通常 1 cm であるが、もっと長い光路長のセル(例えば 5 cm)を使用すれば吸光度の精度が上がる。

通常は石英製の測定セルを用いる。しかし、要求される精度が満たされるのであれば市販の使い捨てのプラスチックセルを使用しても支障ない。

6.1.3 装置の校正

正しい吸光度が得られるよう吸光光度計又は分光光度計は校正用フィルタなどにより校正されていなければならない。トレーサビリティの確保や妥当性の確認のために、装置は必要に応じて校正されることが望ましい。

備考 校正用の可視域フィルタは(財)日本品質保証機構から供給されている。

6.1.4 セルの温度制御

本手順書の範囲では吸光度の温度依存性は大きくないと予想されるが、測定される抽出液等の温度が制御されることが望ましい。

6.2 加熱装置

ホットプレートを使って試験管を加熱する。ホットプレートだけでは抽出液の沸騰状態を継続して維持できない場合はアルミブロックなど試験管を保温する補助的な器具を用いる。

備考 共同測定ではホットプレート上にアルミブロックを置き、アルミブロックで保温しながら沸騰状態を維持した。

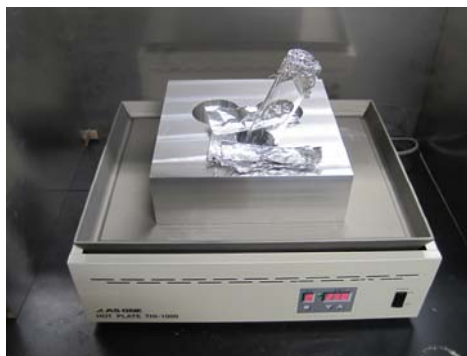


図2. ホットプレート上のアルミブロックで試験管を加熱し抽出している様子。ホットプレートは 250 °C に設定されている。

7 器具

抽出用の容器以外は通常の分析器具を用いる。メスフラスコなどのすべての器具は Cr(VI)の汚染を防ぐため清浄でなければならない。特に汚染が問題となりそうな場合は硝酸などで洗浄する方法もある[4]。要求される精度を満たしていることが確認されていれば、代わりになる洗浄方法で器具

が洗浄されていればよい。

清浄であれば使い捨てのプラスチック製の分析器具(例えば、ピペットチップ)やガラス器具(例えば、パスツールピペット)を使用するほうが便利である。

備考 3価クロメート皮膜など Cr(VI)の抽出量が少ない場合は Cr(VI)による容器等の汚染に気をつけなければならない。

抽出用の容器としてビーカーではなく試験管を使用する。試験管は、立てた状態で板状の試料が所定容量の抽出液に十分浸漬でき、沸騰状態で蒸発を防ぐことのできる形状のものでなければならない。例えば、3 cm×5 cm(表面積が 30 cm²)の板の場合、内径が 3.5 cm で高さが 20 cm の円筒状のガラス製試験管が推奨される。

8 試験試料と試薬

8.1 試験片

クロメート皮膜の試験片は、3.0 cm×5.0 cm の板状にする。抽出容器中に吊るして浸漬できるよう小さな穴があることが望ましい(図3、又は図4)。

備考 試験片の表面積は 30 cm²となる。



図3 第1回共同測定(平成 20 年度)の試験片。左から、3価クロメート(白)、6価クロメート(有色)、6価クロメート(黒)。サイズは、3.0 cm×5.0 cm である。板に空いている小さな孔(直径 2 mm)に細い銀線を通して抽出液中に吊る

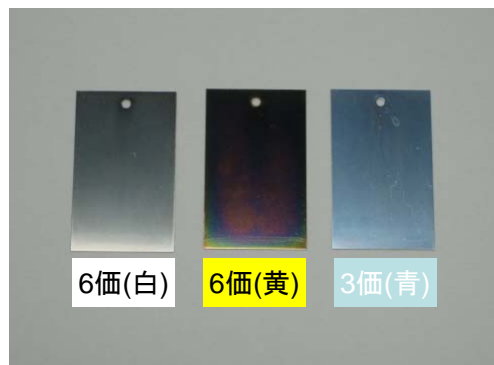


図4 第2回共同測定(平成 21 年度)の試験片。左から、6価クロメート(白)、6価クロメート(黄)、そして3価クロメート(青)。サイズは、図3と同様に 3.0 cm×5.0 cm である。6価(黄)は Cr(VI)の溶出量が多く、他2試料は少ない。6価(白)は第3回共同測定でも使用された。

8.2 ジフェニルカルバジド

ジフェニルカルバジドは Cr(VI)分析用の試薬を使用することが強く推奨される。かつて純度の低いジフェニルカルバジドが問題になったことがあるからである。

8.2 純水

水素イオン濃度(pH)が4から7、導電率が10 μS 以下の水を使用する。例えば、「ミリQ水」などを使用してもよい。

8.3 オルトリン酸

試薬特級のオルトリン酸(純度 85%以上)を使用する。

備考 RoHS 指令対応の試薬も販売されている。

8.4 アセトン

試薬特級のアセトンを使用する。

備考 RoHS 指令対応の試薬も販売されている。

8.5 氷酢酸

試薬特級の酢酸を使用する。

備考 RoHS 指令対応の試薬も販売されている。

9 溶液の調製

9.1 オルトリン酸溶液

25 mL の水にオルトリン酸を 70 mL 加え、脱イオン水で 100 mL にメスアップして調製する。

9.2 ジフェニルカルバジド溶液

ジフェニルカルバジド 1.0 g を 100 mL のアセトンに溶解する。溶解を促進させるため氷酢酸を1滴添加して攪拌し調製する。調製後は暗色瓶で冷蔵保存する。吸光度測定に当たっては調製後3週間以内のものを使用する。

9.3 検量線作成用の6価クロム標準液

試料の吸光度を範囲に収められるような濃度域の標準液を以下のように調製する：

9.3.1 6価クロム標準液(原液)

二クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$) 1.13 g を脱イオン水で 1000 mL にメスアップして調製する。原子量は、 $K=39.1$, $Cr=52.0$, $O=16.0$ なので $K_2Cr_2O_7$ の式量は 294.2 となる。したがって $K_2Cr_2O_7$ の 1.13 g 中には、 $(104/294.2) \times 1.13 = 0.400$ g の Cr(VI)が含まれることになり、この溶液の Cr(VI)濃度は 400 mg/L となる。市販の Cr(VI)標準液から同濃度の溶液を調製し、使用してもよい。

備考 二クロム酸カリウム 0.113 g を脱イオン水で 100 mL にメスアップしてもよい。

9.3.2 Cr(VI)標準液(希釈液)

調製した原液をホールピペットで適当量を別の 1000 mL 全量フラスコに採り脱イオン水で標線まで希釈する。この操作で $0.4 \times (\text{採取量} / \text{mL})$ [mg Cr(VI)/L]となる。次項の操作でこの溶液を5倍に希釈したものが検量線の最大濃度となることから、抽出液を測定した最大吸光度のものが検量線の最大濃度を超えないように採取量を決定する。測定精度を保証するため、総量は 1000 mL でなくてもよいが、100 mL 以上とすることが望ましい。

備考 第1回の共同測定の結果から、過剰吸光度 A と抽出液の Cr(VI) 濃度 c [mg Cr(VI)/L] との間にはおおむね、

$$A = 0.8c \quad (\text{濃度 } c \text{ の単位は mg/L})$$

の関係が成り立つと考えられる(付属書 A 参照)。

9.3.3 検量線作成用溶液の調製

50 mL 全量フラスコ6個用意する。9.3.2 項で調製した溶液をそれぞれ 0、2、4、6、8、及び 10 mL ホールピペットで採り、脱イオン水で約8分目まで希釈する。各フラスコに 9.1 項のオルソリン酸溶液 1 mL を加え、さらに 9.2 項のジフェニルカルバジド溶液 1 mL 加える。その後、脱イオン水でメスアップしてよく混合し発色させる。なお、0 mL 採取の溶液がブランクとなる。

10 抽出操作と測定溶液の調製

10.1 煮沸液の準備

抽出用の試験管をホットプレート上のアルミブロックの中に置き加熱する。アルミブロックと試験管の隙間はアルミ箔等で蓋をして熱の損失を減らすよう工夫する。ホットプレートは 200 °C 以上に加熱できる能力をもつものが望ましい。

図2のようなアルミブロックがなく、ホットプレート上で底部から加熱するだけでは十分に沸騰状態を維持できない場合は、砂浴または油浴、マントルヒーターと断熱材(グラスウール等)、又はリボンヒーターなどのフレキシブルな熱源などを利用してもよい。

試験管に約 60 mL の純水を注入し沸騰させる。濁り防止のため沸騰石は使用しない。突沸防止には、テフロン皮膜の細い銀線を使用する。この銀線は同時に板状の試料を吊るすためにも用いられる。その他にガラスキャピラリー、又はガラス製ビーズの使用も推奨される。

“10.2 抽出操作”の前に沸騰条件をあらかじめ設定する。途中で注水しなければならないほど激しい沸騰にしないよう緩やかな沸騰状態に調整する。逆に沸騰しにくい場合は、試験管を直立させたり、試験管とブロックの隙間に保温材を入れたりするなど工夫をする。

備考 第2回および第3回共同測定では突沸防止のためテフロン被覆された細い銀線が用いられた。この銀線は同時に板状の試料を吊るすためにも用いられた。沸騰状態を確認するために、Web 上の URL から沸騰状態を示すビデオをダウンロードできるようにした。具体的な URL は、

<http://staff.aist.go.jp/i.kojima/chiiki-inobe/chiiki-inobe.html>

であった。

10.2 抽出操作

試験管1本あたり試験片1枚を抽出する。テフロン被覆の銀線で板状の試験片を吊して沸騰水に浸漬する。試験片はあらかじめ加熱せず、室温のまま試験管に浸漬する。

水の蒸発を防ぐため、時計皿あるいはアルミ箔で蓋をして 30 分間抽出する。抽出中は、60 mL \pm 6 mL を維持するよう努力する。試験片が液面から露出しそうな場合は沸騰状態を維持しながら少量ずつ純水を加える。抽出が終わったら試験片を取り出し、その表面を少量の純水で洗い流して残った抽出液に加える。

10.3 定容

抽出液を室温まで放冷してから、9.1 項で調製したオルソリン酸溶液を 1 mL 添加した後、100 mL

の全量フラスコでメスアップする。そこから 40 mL をホールピペットで分取して参照用溶液とする。

10.4 発色薬の添加と発色

全量フラスコに残った抽出液からさらに 40 mL をホールピペットで取り 50mL の全量フラスコに移す。これに 9.2 項で調製したジフェニルカルバジド溶液 1 mL を添加した後、メスアップする。十分に発色させるため添加後よく攪拌し 10 分間静置する。これを試料溶液とする。

11 吸光度測定

11.1 標準液の吸光度測定

ブランクを含め上記の6水準の標準液について吸光度を測定し、各濃度の吸光度からブランクの吸光度を差し引き、過剰吸光度 A を算出する。標準液の各濃度 c の過剰吸光度から検量線を作成する。検量線は回帰により一次関数で近似する：

$$A = a + bc$$

抽出液及び参照液の吸光度を別々に測定する。抽出液の吸光度から参照液の吸光度を差し引き、抽出液の過剰吸光度 A を求める。

11.1 定量

抽出液の過剰吸光度 A から抽出液中の Cr(VI) の質量濃度 c を次式により算出する。

$$c = \frac{A - a}{b}$$

抽出液中に含まれる Cr(VI) の質量 W を次式により算出する。

$$W = \frac{V_0}{V_1} \times cV_2$$

ここで、

V_0 : 最初にメスアップされた抽出液の液量(本手順書では 100 mL)

V_1 : V_0 から分けとった液量(本手順書では 40 mL)

V_2 : 最後にメスアップした液量(本手順書では 50 mL)

である。

クロメート皮膜の単位面積当たりの Cr(VI) 抽出量 ρ を次式により算出する。

$$\rho = \frac{W}{S}$$

ただし、 S はクロメート皮膜の表面積で、第1回から第3回までの共同測定では 30 cm^2 としている。

12 データの報告

以下の事項を報告する。

- (1) 機関名、測定者名、及び連絡先
- (2) 測定装置とメーカー名
- (3) 試験片の大きさ、及び使用した試薬名とその等級
- (4) 分析実施年月日と試験片の試験結果(抽出液の吸光度、抽出液中の Cr(VI) 質量濃度、及び単位表面積あたりの溶出 Cr(VI) 質量)
- (5) 使用した検量線用溶液の質量濃度と吸光度
- (6) 測定手順の概要(フローチャートなど、様式は任意でよい)

(7) 作業時に観察された特異事項その他参考となる事項

13 精度

第2回及び第3回共同測定の結果から次のような精度情報が得られた。

表1 6価クロメート皮膜(黄)からの Cr(VI)抽出量(第2回共同測定)

機関 Code	溶液濃度, mg/L	単位面積あたりの抽出 Cr(VI)量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
B	1.11	3.76
C	1.09	3.62
D	0.99	3.34
E	0.91	3.03
F	1.04	3.50
G	1.08	3.61
H	1.26	4.18
I	1.11	3.76
J	0.97	3.22
K	1.28	4.27
N	0.99	3.30
平均	1.07	3.60
標準偏差	0.12	0.39
相対標準偏差 %	10.7	10.7

1) 各機関で2回の繰返し測定が行われた。試料表面積は 3.0 cm^2 。

表2 6価クロメート皮膜(白)からの Cr(VI)抽出量(第3回共同測定) ¹⁾

機関 Code	溶液濃度, mg/L	単位面積あたりの抽出 Cr(VI)量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
A	0.0175	0.0727
B	0.0150	0.0623
C	0.0187	0.0778
D	0.0171	0.0690
E	0.0161	0.0671
F	0.0120	0.0505
G	0.0130	0.0690
H	0.0190	0.0792
I	0.0140	0.0581
J	0.0162	0.0673
K	0.0079	0.0327
平均	0.0152	0.0590
標準偏差	0.0032	0.0162
相対標準偏差 %	22	27

1) (独)産業技術総合研究所を含む公設研だけのデータ。2)各機関で2回の繰返し測定が行われた。

付属書 A(参考) 検量線

A.1 検量線

第2回共同測定では、吸光度と Cr(VI)の質量濃度との間に以下のような結果が得られた。

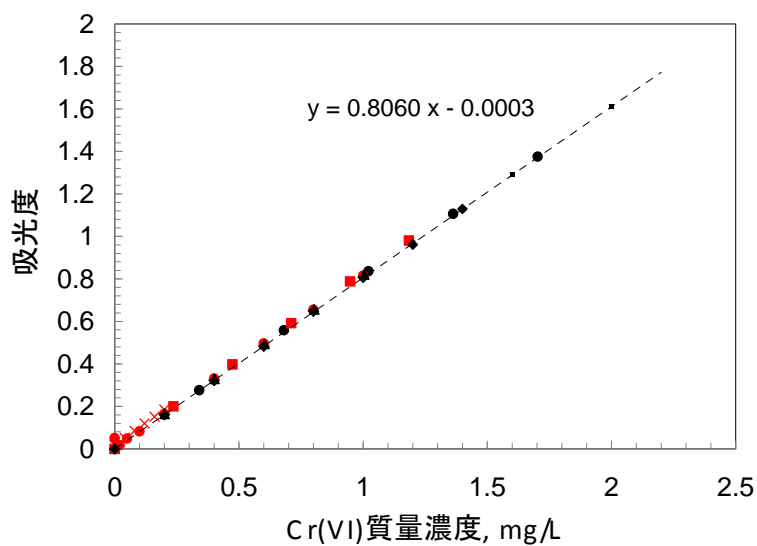


図 A-1 第二回共同測定に参加した機関ごとにプロットした水溶液中の(過剰)吸光度と Cr(VI)の質量濃度との関係。点線は全ての機関のデータについて最小二乗近似で得られたもの。ひとつの機関だけデータが外れていたため表示していない。

付属書 B(参考) 報告書の書式例

B.1 共同測定で利用した報告書の書式例

1. 報告者情報

報告年月日	
整理番号	
機関名	
分析者氏名	
機関所在地	
TEL	
FAX	
e-mail	

2. 結果

試料名	分析実施日	吸光度	溶液濃度	抽出量	単位面積当たりの抽出量
A1					
A2					
B1					
B2					
C1					
C2					

3. 標準液

	Cr(VI) 濃度, mg/L	吸光度	セル長, cm
ブランク			
No.1			
No.2			
No.3			
No.4			
No.5			

参考文献

- [1] JIS H8625:1993, “電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜”
- [2] JIS K 0102:1998, “工業排水試験方法”
- [3] EN 15205:2006, “Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers – Qualitative analysis”
- [4] IEC 62321:2008, “Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polyborinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)”

測定手順書(試案)
クロメート皮膜中の6価クロム(Cr(VI))の測定

平成 22 年(2010 年)3 月

編集
独立行政法人 産業技術総合研究所
計測標準研究部門先端材料科
