

クロムの簡易・迅速価数判別法に関する研究

河村 眞也*¹

中西 貞博*²

関 浩子*³

田中 康司*⁴

【要 旨】

クロムには六価クロムと三価クロムがあり、六価クロムは有害である。現在、六価クロムはジフェニルカルバジド法によって分析されている。本法は非常に煩雑で手間のかかる方法で、六価クロムと三価クロムを簡易・迅速に判別する方法が望まれている。そこで、亜鉛めっきにクロメート処理した試料を作製し、六価クロムの有無を、赤外分光を用いて、数分で簡易・迅速・非破壊に判別することができることが認められた。

1 はじめに

近年の環境意識の高まりの中、RoHS 指令等のように EU における有害物質の使用規制が行われている。六価クロムも RoHS 指令の規制対象物質の 1 つで、この六価クロムは現在ジフェニルカルバジド法という方法によって分析されている。本法は非常に煩雑で手間のかかる方法であり、六価クロムと三価クロムを簡易・迅速・非破壊に判別する方法が望まれている。そこで、亜鉛めっきにクロメート処理した試料において、六価クロム、三価クロムの有無を判別する方法を検討する。

2 実験方法

2. 1 試料

今回、六価クロム、三価クロムを含む試料として、亜鉛めっき上に各種クロメート処理したものをを用いた。クロメート皮膜の中でもよく使

用されて六価クロムが多く含まれている有色（虹色）クロメート処理した試料と三価クロム化成処理試料について検討した。

六価クロム及び三価クロムの種々の濃度の試料を次のとおり作製した。亜鉛めっき鋼板 3cm×2.5cm に六価クロメート処理又は三価クロム化成処理を行った。

三価クロム化成処理区として、処理液濃度（硝酸クロム主体）、処理時間を表 1 のとおり変化させ、A1～D4 の処理サンプルを作製した。

表 1 処理区（三価クロム化成処理）

組成 時間	25 (ml/L)	50	100	200
10 (秒)	A1	B1	C1	D1
20	A2	B2	C2	D2
40	A3	B3	C3	D3
80	A4	B4	C4	D4

- * 1 基盤技術課 主任研究員（現：京都府計量検定所 主幹）
- * 2 応用技術課 主任研究員
- * 3 基盤技術課 主任研究員
- * 4 基盤技術課 副主査（現：京都府文化環境部循環型社会推進課 主査）

また、六価クロムが主体の有色クロメート処理区として、処理液濃度（三酸化クロム主体）、処理時間を表 2 のとおり変化させ、E1～H4 の処理サンプルを作製した。

表2 処理区（六価主体の有色クロメート処理）

組成 時間	1.5 (ml/L)	3	6	12
5 (秒)	E1	F1	G1	H1
10	E2	F2	G2	H2
20	E3	F3	G3	H3
40	E4	F4	G4	H4

2. 2 測定方法

2. 2. 1 フーリエ変換赤外分光光度計による測定

株式会社島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計（IRPrestige-21）を用いて、試料の赤外分光スペクトルを測定した。

測定条件は次のとおりである。

高感度反射法により、測定波数：500 cm^{-1} ～4000 cm^{-1} 積算回数：100 分解：4 cm^{-1}

2. 2. 2 ジフェニルカルバジド法による測定

ジフェニルカルバジド法による六価クロムの測定については、JISH8625 に準拠して行った。ただし、試料の沸騰水浸漬時間を独立行政法人産業技術総合研究所推奨の 30 分間、抽出全量を 100ml とした。

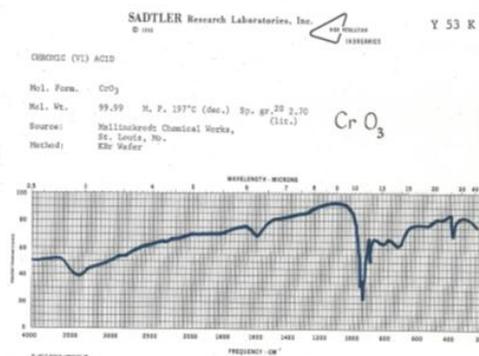
2. 2. 3 蛍光 X 線による測定

理学電機工業株式会社製蛍光 X 線分析装置（ZSXPrimus II）を用いて試料の蛍光 X 線強度を測定した。

3 結果及び考察

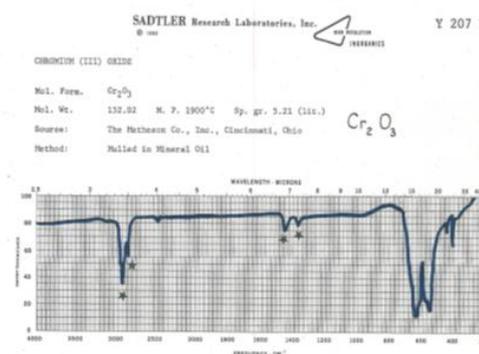
3. 1 赤外スペクトル

六価の酸化クロム（三酸化クロム、標準物質）の赤外スペクトルは THE SADTLER STANDARD SPECTRA¹⁾ より、図 1 に示すように 930 cm^{-1} に吸収がある。また、三価の酸化クロム（標準物質）の赤外スペクトルは THE SADTLER STANDARD



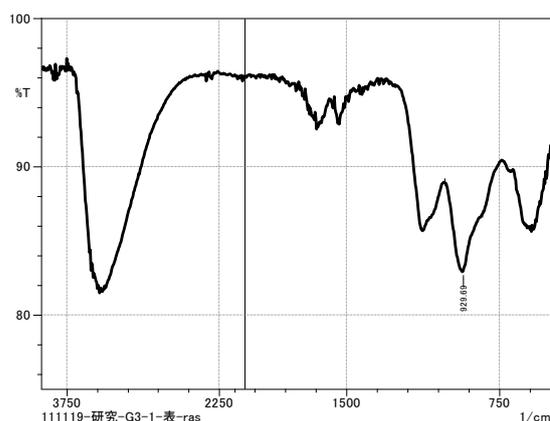
↑ 930 cm^{-1}

図1 三酸化クロムの赤外スペクトル（透過率）



↑ 580 cm^{-1}

図2 酸化クロムの赤外スペクトル（透過率）



↑ 930 cm^{-1}

↑ 580 cm^{-1}

図3 G3 区の赤外スペクトル（透過率）

SPECTRA¹)より、図2に示すように580cm⁻¹に吸収がある。E~H区の六価主体の有色クロメート処理した処理区の中でG3区がほぼ標準的な処理区である。そのスペクトルを図3(透過率)に示す。図3に示すように930cm⁻¹に六価クロムの吸収がある。この930cm⁻¹の吸光度ピークにおけるピーク面積を算出した。

A~D区の三価化成処理した処理区の中でC3区がほぼ標準的な処理区である。そのスペクトルを図4(透過率)に示す。図4に示すように580cm⁻¹に六価クロムの吸収がある。この580cm⁻¹の吸光度ピークにおけるピーク面積を算出した。

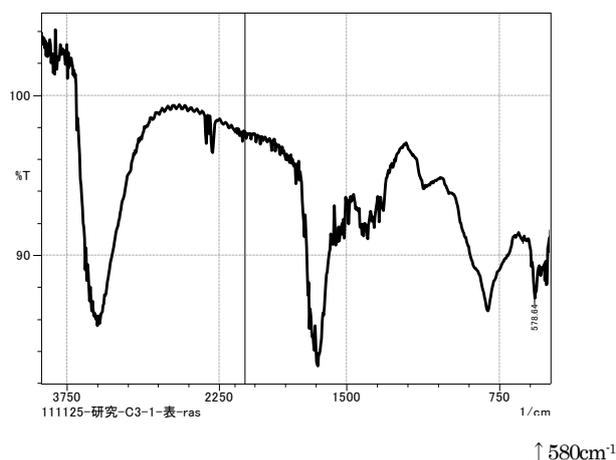


図4 C3区の赤外スペクトル(透過率)

3.2 ジフェニルカルバジド法と赤外スペクトル

有色クロメート処理のE~H区についてジフェニルカルバジド法で測定した抽出液100ml中の六価クロム量と赤外スペクトル930cm⁻¹における吸光度ピーク面積の関係を図5に示した。

この図に示すように、ジフェニルカルバジド法から求めた六価クロム量と赤外スペクトル930cm⁻¹での吸光度面積との間に相関係数0.9以上の正の相関が認められた。

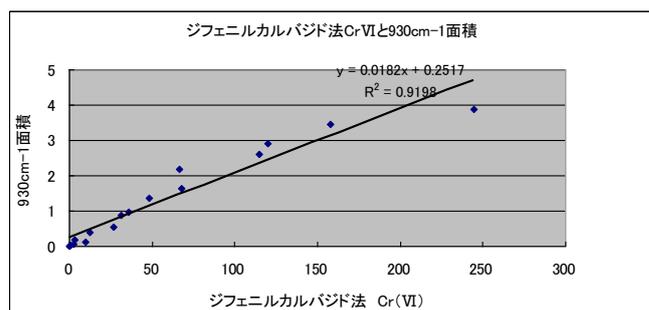


図5 ジフェニルカルバジド法による溶液中のCr(VI)量と赤外スペクトル930cm⁻¹吸光度ピーク面積

3.3 蛍光X線強度と赤外スペクトル

三価化成処理のA~D区について蛍光X線強度と赤外スペクトル580cm⁻¹における吸光度ピーク面積の関係を図6に示した。

この図に示すように、蛍光X線強度と赤外スペクトル580cm⁻¹での吸光度面積との間に相関係数0.9以上の正の相関が認められた。

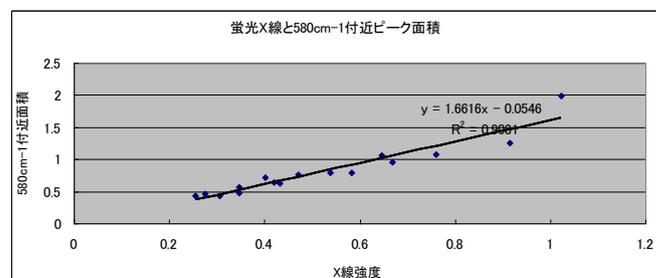


図6 蛍光X線強度と赤外スペクトル580cm⁻¹吸光度ピーク面積

なお、図3のG3区のデータから有色クロメートには六価と三価のクロムが存在している。

以上のように、有色クロメート処理皮膜については、フーリエ変換赤外分光光度法高感度反射法で六価のクロムと三価のクロムの判別が可能であり、六価クロム濃度と赤外スペクトル930cm⁻¹での吸光度ピーク面積と正の相関があることが認

められた。したがって、フーリエ変換赤外分光光度法高感度反射法を用いることによって、有色クロメート処理皮膜の品質管理等に利用することが可能であると思われた。

フーリエ変換赤外分光光度法は前処理不要で、試料にダメージを与えることもない赤外光照射であるので、非破壊で、大気中で、簡易に測定でき、測定時間も数分と短時間で測定可能である。

今回、有色クロメート処理皮膜について検討したが、六価クロムを含有するクロメート処理には他に黒色クロメート処理、緑色クロメート処理等があるので、これらの処理した皮膜についても検討する必要がある。

4 まとめ

六価クロムは現在ジフェニルカルバジド法という煩雑で手間のかかる方法で分析されている。そこで、六価クロムと三価クロムの簡易・迅速判別法について検討したところ次のような結果を得た。

- 1) 有色クロメート処理皮膜については、フーリエ変換赤外分光光度法高感度反射法で六価クロムと三価クロムの判別が可能であると思われた。
- 2) 有色クロメート処理皮膜については、六価クロム濃度と赤外スペクトル 930cm^{-1} での吸光度ピーク面積との間に正の相関があることが認められた。

(参考文献)

- 1) THE SADTLER STANDARD SPECTRA、SADTLER RESEARCH LABORATORIES