

RoHS 指令における六価クロムの分析事例

化学技術部 化学評価チーム

坂 尾 昇 治

RoHS 指令で規制された六価クロムの分析方法についてスクリーニング（簡易分析）と精密分析法について事例を紹介する。試料は、金属製品（めっき製品）とした。蛍光X線分析法でスクリーニングを行ったところ、クロムの含有の有無は簡便に確認できた。六価クロムの定量について、溶出条件の検討を行ったところ、溶出液：水、溶出温度：100℃、溶出時間：60分が良好な結果が得られた。

キーワード：RoHS 指令，欧州指令，クロム，六価クロム，分析，吸光光度計

1 はじめに

2006年7月からRoHS指令において、有害物質（鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、六価クロム（Cr VI）、臭素系難燃剤（PBB、PBDE））の使用が規制されるようになった。

これらの中で、六価クロムについては、分析方法が規格化されていないため、試行錯誤的に行われている。

本報告では、既存の六価クロムの分析法の紹介と、金属製品（めっき製品）を中心とした実試料の分析事例について紹介する。

2 分析方法

2.1 スクリーニング

クロムの簡易分析手法として、蛍光X線分析法が提案されている。

図1に蛍光X線分析のチャートを示す。

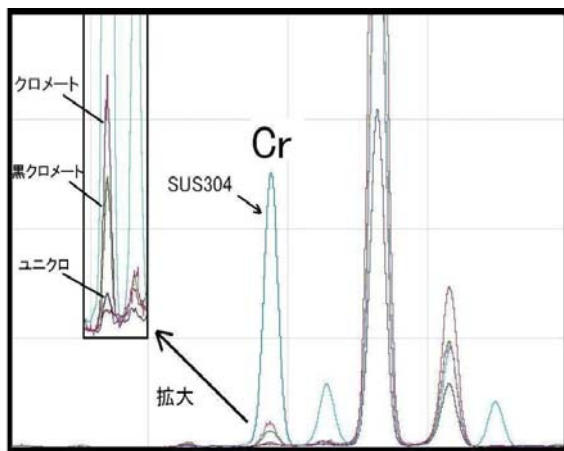


図1 蛍光X線分析法による簡易分析結果

蛍光X線分析法では、クロム（Cr）のシグナルが検出される位置が決まっているため、その位置のシグナルの強度を測定

することでクロム（Cr）の含有量を知ることができる。

ただし、蛍光X線分析法では、一般的にクロムの価数の判別はつかないため、クロムを含まない試料については、総クロム（六価クロム、三価クロム）の非含有を確認できるが、クロムを含有する試料については、改めて六価クロムを測定を行う必要がある。なお、図1からわかるとおり、測定した試料の中で、クロムの含有量が一番多いものは、ステンレス（SUS304）であるが、この試料からの六価クロムの溶出は認められなかった。

2.2 六価クロムの定量分析

六価クロムの定量分析法として、幾つかの方法が提案されている。表1に六価クロムの代表的な分析法を示した。

表1 六価クロムの分析法

規格名	溶出液	溶出温度(℃)	溶出時間(分)
JIS H8625	水	100	5
EN15205	水	100	10
EPA3060A	アルカリ溶液	90～95	60
SJ/T11365	アルカリ溶液	90～95	180

各法とも、溶出液に試料を浸漬し、溶出した六価クロムをジフェニルカルバジドで発色させ、吸光度（ABS）を測定することで六価クロムの濃度を求めている。

六価クロムの分析では、溶出液の組成や、溶出温度、溶出時間の違いで溶出量が異なるため、分析法が選択は重要である。

3 分析事例

本報告では、金属試料（めっき製品）を中心に述べる。

3.1 溶出条件による溶出量

金属試料（めっき製品）の場合、試験は、一般的にJIS H8625または、EN15205に準じて行われる。これらの分析法の溶出条件は、溶出液：水、溶出温度：100℃、溶出時間：5～10分である。図2に溶出温度と溶出時間による溶出量の変化を示した。

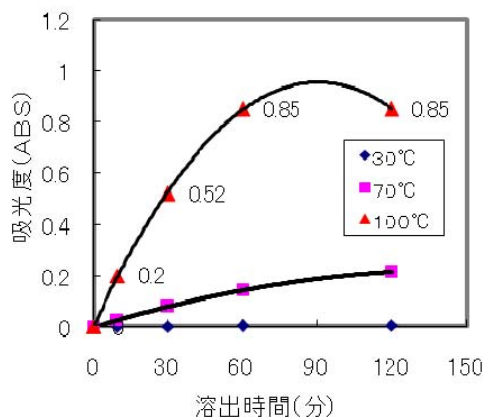


図2 溶出温度と溶出量

常温では、時間をかけてもほとんど溶出しませんが、溶出温度が高くなるほど、また、溶出時間が長いほど、溶出量は増加する。溶出時間に関しては、時間をかけても溶出量がほとんど変化しなくなる時間が存在するが、試料中の6価クロムがすべて溶出したため溶出量が変化しなくなったのかどうかは不明である。

溶出条件としては、溶出温度100℃、溶出時間60分が適当であると考えられる。

試料の表面積と六価クロムノ溶出量を図3に示した。表面積が増えると溶出量(吸光度)も比例して増加している。溶出液50mlを用いて溶出試験を行ったが吸光度1までの範囲であれば、試料表面積と溶出量の割合が、溶出を阻害することはないようである。熱水に対する六価クロムの溶解度はわからないが、吸光度1(六価クロムの溶出量2μg/ml)までは、問題なく溶出する。

3. 2 材質、表面処理の違いによる溶出量

図1で簡易分析を行った、ステンレス(SUS304)、クロメート(六価)、黒クロメート、ユニクロ、クロメート(三価)の各試料の溶出試験の結果を図4に示す。

蛍光X線分析の結果では、ステンレス(SUS304)のクロム(Cr)の量が多かったが、六価クロムの溶出は、ほとんど認められなかった。また、ユニクロ、クロメート(三価)についても溶出は認められなかった。

4 さいごに

六価クロムの溶出試験については、いくつかの方法が提案されているが、金属製品の試験法としては、試験実施が簡便な、熱水抽出法が有効であった。溶出条件として、溶出温度100℃の溶出効率が良好であった。溶出時間は、時

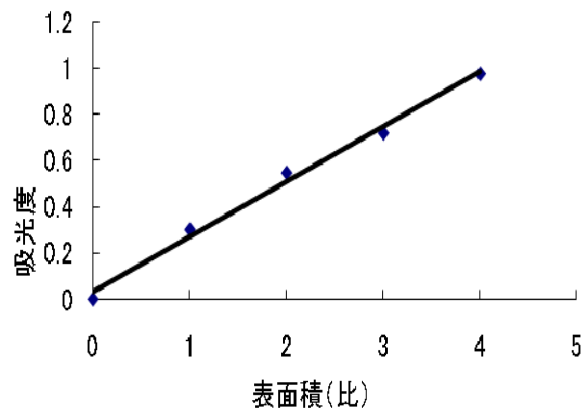


図3 表面積と溶出量

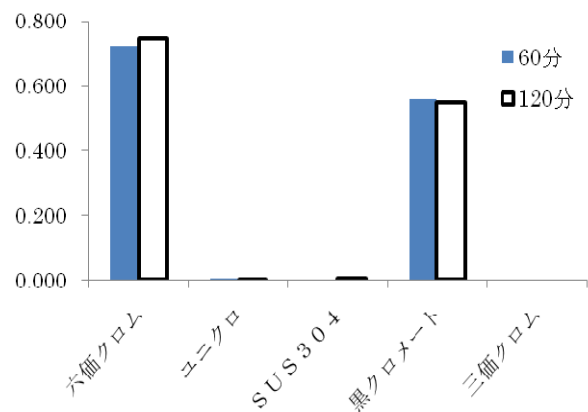


図4 試料の材質と溶出

間をかけると溶出量が増加したが、溶出量の変化が少なくなる、溶出時間60分まで実施すれば十分であった。六価クロムが溶出しにくい試料については、溶出時間を長くしても溶出量は、ほとんど変わらないため、六価クロムの溶出を判断するだけであれば、分析法で決められた溶出時間5～10分も有効である。

クロメート(三価)の試料で、六価クロムが検出される場合が報告されているが、今回の試料では、六価クロムの溶出を確認できなかった。

文 献

- 1) エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)；“環境規制物質セミナー2007”。
- 2) 大西 寛, 東原 巖；“吸光度法 無機編”, 共立出版, P85 (1983)。