

塗料中の六価クロムの分析

Analysis of Hexavalent Chromium in Paint

技術開発部門 研究部 研究第一グループ
Technology Division Basic Research Dept.
Basic Research Group No.1



桑原 幹雄
Mikio KUWAHARA



永井 昌憲
Masanori NAGAI

要 旨

欧州RoHS指令などの有害物質規制に対応するため、塗料中の六価クロムの分析方法について検討した。その結果、抽出溶液はEPA3060A法のものが有用であり、抽出方法はスターラー攪拌が簡便で抽出量も良好であった。抽出率の向上には、塗料への硫酸バリウム顔料の添加が有効であった。実試料分析への適用性を判断するため、価数の異なるクロム化合物を塗料に添加して分析した結果、六価クロムのみ検出可能になり、従来法と比較して抽出率も大幅に向上させることができた。

Abstract

To respond to toxic substance regulation from European Restriction on Hazardous Substances(RoHS) directive etc., we examined analytical methods of hexavalent chromium in paints. In the result of the examination, we found that EPA3060A method was useful. For extraction method, stirrer agitation method was convenient, and satisfactory in extraction quantity. For improvement of extraction ratio, addition of barium sulfate pigment to paint was effective. In order to judge its applicability to real sample analysis, we analyzed by the addition of chrome chemical compound with different oxidation number to paints. Consequently only hexavalent chromium could be detected and, in comparison of conventional method, extraction ratio could be substantially improved.

1. はじめに

近年、世界規模での環境規制が強化されている。最近では、使用済み自動車(ELV: End-of Life Vehicle)に係わる指令(ELV指令)があり、2003年以降に販売された新車の材料および部品に鉛、水銀、カドミウム、六価クロムの使用が禁止されている¹⁾。また、2006年7月から施行される電気電子機器に含まれる特定有害物質使用制限指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)では、ELV指令で規制される有害物質以外に臭素系難燃剤のポリ臭化ジフェニル(PBB: Poly Brominated Biphenyls)およびポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE: Poly Brominated Di-phenyl Ethers)の使用が制限される²⁾。これらの環境規制が適用される製品に用いられる塗料では、生産管理として有害物質の計測が必要である。RoHSおよびELV指令で規制される有害物質の閾値と代表的な分析方法を表1に示す³⁾⁴⁾。

規制有害物質のうち、クロムだけは価数による管理が求められ、試料中の六価クロムのみを分析する必要がある。クロムは酸化還元反応により価数変化を起こす性質があり⁵⁾⁶⁾、六価クロムのみを安定的に抽出する前処理操作が求められている。代表的な分析方法を表2に示す⁷⁾⁸⁾。

表1 ELV/RoHS指令の閾値と代表的な分析方法

規制物質	閾値(ppm)		分析方法	
	ELV指令	RoHS指令	一次スクリーニング(簡易分析)	二次スクリーニング(精密分析)
鉛	1000	1000	蛍光X線元素分析法(XRF)	原子吸光法(AA) 誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES) 誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)
六価クロム	1000	1000	XRF(クロム元素として)	吸光光度法(ジフェニルカルバゾール法)
カドミウム	100	100	XRF	AA, ICP-AES, ICP-MS
水銀	1000	1000	XRF	AA, ICP-AES, ICP-MS
臭素系難燃剤	-	1000	XRF(臭素元素として) 赤外吸収スペクトル法	ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS) 高速液体クロマトグラフ法(HPLC)

表2 六価クロムの分析方法

抽出方法	六価クロム定量方法	主な対象試料	抽出溶液組成
JIS H 8625	ジフェニルカルバゾール法	クロメート部品 皮膚	熱水
環境庁告示13号	ジフェニルカルバゾール法	産業廃棄物 など	弱酸性水溶液 (埋立処分の場合)
EPA 3060A	ジフェニルカルバゾール法	土壌など	水酸化ナトリウム、 炭酸ナトリウム、 塩化マグネシウム、 リン酸緩衝液
VOLVO法	ジフェニルカルバゾール法	クロメート部品 皮膚	塩水、尿素、乳酸

塗料中のクロムが全て六価の場合には、簡便な蛍光X線分析法が適用可能だが、表3に示すような価数の異なるクロムが関係するため⁹⁾¹⁰⁾、精密分析が必要になる。

塗料中の六価クロム分析についても酸化還元反応に注意する必要がある。酸性では共存する樹脂や有機溶剤を酸化して三価に変化し、アルカリ性では三価クロムを酸化して六価に変化する可能性がある。

本報では、欧州規制や国内グリーン調達有害物質管理に対応するため、塗料中の六価クロムの精密分析方法について検討を行った。塗料中から安定的に六価クロムを抽出するための抽出溶液や抽出方法、実試料分析への適用性について検討を行った。

表3 塗料に關係するクロム化合物

用途	価数	化合物
生産設備	0価	ステンレス鋼、クロム炭素鋼など
着色顔料	3価	酸化クロム、複合酸化物系顔料など
着色顔料	6価	クロム酸鉛、クロムパーミオンなど
防錆顔料	6価	クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウムなど

2. 実験

2.1 試料

検討用試料としては、家電製品および自動車などの金属部品に多く塗装されるポリエステルメラミンおよびアルキドメラミン樹脂塗料を選定し、そこに塗料用顔料であるクロム酸鉛、クロム酸ストロンチウム、複合酸化物系の三価クロム焼成顔料(Ti・Sb・Al・Cr系)を配合した。実試料分析への適用性では、生産設備からの磨耗粉も想定し、ステンレス鋼およびクロム炭素鋼を添加したのもを用いた。塗料組成を表4に示した。

表4 検討用試料

	樹脂	顔料	溶剤	六価クロム添加量
1	ポリエステルメラミン	二酸化チタン 二酸化ケイ素など	キシレン ブタノールなど	240ppm (クロム酸 ストロンチウム)
2	アルキドメラミン	二酸化チタン 炭酸カルシウムなど	キシレン 石油系溶剤 など	240ppm (クロム酸鉛)
3	ポリエステルメラミン	二酸化チタン 三価クロム焼成顔料	キシレン ブタノールなど	0ppm
4	ポリエステルメラミン	二酸化チタン ステンレス鋼粉 (5%添加)	キシレン ブタノールなど	0ppm
5	ポリエステルメラミン	二酸化チタン クロム炭素鋼粉 (5%添加)	キシレン ブタノールなど	0ppm

2.2 試薬および抽出溶液

分析操作、抽出および試薬調整の水は、共栄製薬製の蒸留水を用いた。

塩水抽出は、関東化学製の塩化ナトリウム(特級)を用いて5%水溶液に調整した。

アルカリ抽出は、関東化学製の1mol/l水酸化カリウム水溶液および1mol/l水酸化ナトリウム水溶液、キシダ化学製の4mol/l水酸化リチウム水溶液を蒸留水で希釈し、各0.01, 0.05, 0.1, 0.5mol/l水溶液に調整した。

EPA 3060A抽出溶液は、関東化学製の水酸化ナトリ

ウム、炭酸ナトリウム、塩化マグネシウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウムの各特級品を用いて調整した。

抽出溶液の中和処理では、関東化学製の硝酸(特級)を希釈して用いた。また、指示薬として同社製のチモールフタレイン(特級)を用いた。

ジフェニルカルバジド吸光光度法で使用した硫酸、エタノール、ジフェニルカルバジドは、関東化学製の特級品、クロム標準液は同社製の原子吸光分析用を用いた。

抽出溶液の安定性に使用した塩化クロム()六水和物は、関東化学製の特級品を用いた。

実試料分析への適用性に用いたステンレス鋼は、(社)日本鉄鋼連盟の651-14ステンレス鋼304種を用いた。クロム炭素鋼は、ツバキナカシマ製のクロム炭素鋼スチールボールの磨耗粉を用いた。

2.3 器具、装置および条件

分光光度計は、島津製作所製のUV-3100PCを用いた。測定条件は、波長 540nm、スリット幅 3.0nm、吸収セルは 10mm を用いた。

スターラー攪拌による抽出では、三角フラスコ(容量 50ml)を用い、抽出溶液の加熱による希散および濃縮を防止するため、空気冷却器(長さ300mm)を装備した。攪拌子はテフロンおよびガラス製を使用した。

ペイントシェーカーによる抽出では、容器としてサンブラテック製のsuper耐圧分解容器を用いた。チタニアビーズは1.6mmを用いた。

超音波抽出に使用した超音波洗浄機は、BRANSON製のB-52を用いた。

遠心分離装置は日立製作所製のSCR18Bを用いた。遠心分離管はポリプロピレン製を使用した。

2.4 六価クロムの定量

抽出後の溶液中の六価クロムは、JIS K 0101工業用水試験方法に従って定量した。アルカリ抽出後の抽出溶液の中和判定には、チモールフタレイン指示薬およびpH試験紙を用いた。抽出操作後、抽出溶液中から顔料微粒子を除去するために遠心分離を行い、上澄み液を分析に用いた。

3. 結果と考察

3.1 三価クロムの安定性

六価クロムの性質上、抽出溶液として中性およびアルカリ水溶液が有効と考えられる。しかし、アルカリ性では三価クロムを酸化する可能性があるため、アルカリ水溶液における三価クロムの安定性を確認した。

各アルカリ水溶液およびEPA3060A抽出溶液に三価クロム溶液を一定量添加し、90℃で30分間加熱し、放冷後に六価クロムを定量した。その結果を図1に示す。

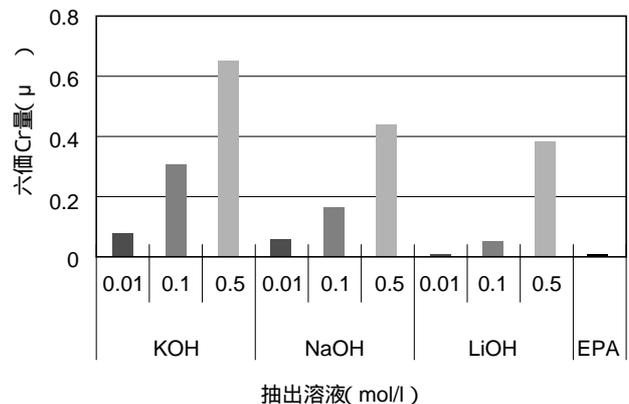


図1 アルカリ水溶液の種類と三価クロムの安定性

アルカリ水溶液の比較では、溶質モル濃度の増加によって六価クロムの検出量が多くなった。また、溶質モル濃度一定での比較では、水酸化リチウム水溶液が最も低く、水酸化カリウム水溶液で最も高い六価クロム検出量を示した。

一般に強電解質溶液の熱力学的性質を表現するには、濃度の代わりに活量が用いられるが¹¹⁾、活量係数が大きいほど三価クロムを酸化させやすいことが確認できた。

EPA3060A抽出溶液については、六価クロムの検出は極僅かであった。本溶液は0.5mol/l水酸化ナトリウムおよび0.28mol/l炭酸ナトリウムのアルカリ水溶液であるが、添加されているリン酸緩衝液と塩化マグネシウムが三価クロムの酸化を抑制していることが確認できた。

以上のことから、アルカリ抽出溶液としては、0.1mol/l以下の水酸化リチウム水溶液またはEPA3060A抽出溶液が有効と判断した。

3.2 抽出溶液の検討

塗料中の六価クロムを抽出するため抽出溶液の検討を行った。抽出溶液としては、熱水、5%塩化ナトリウム水溶液、0.05mol/l水酸化リチウム水溶液、EPA3060A抽出溶液を選定した。クロム酸鉛含有塗料を三角フラスコに0.1g秤量し、次に抽出溶液を静かに注ぎ入れ、静置したまま90℃で60分間加熱し、放冷後に六価クロムを定量した。その結果を図2に示す。

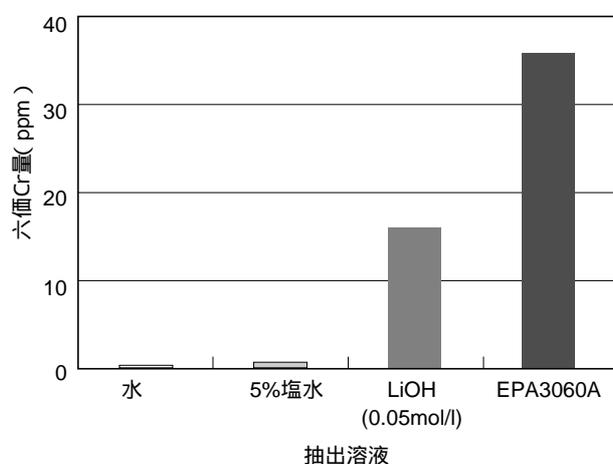


図2 各抽出溶液と六価クロム抽出量

水および塩化ナトリウム水溶液は、これらにクロム酸鉛は難溶であるため、六価クロムの定量値は低く、塗料の分析には不適切であることがわかった。水酸化リチウム水溶液は、三価クロムを酸化しない程度の濃度では、多くの六価クロムを抽出することはできなかった。EPA3060A抽出溶液は、六価クロムの検出量が最も多く、塗料分析に有効と判断し、以下の検討ではEPA3060A抽出溶液を採用した。

3.3 抽出方法の検討

塗料中の六価クロムの抽出方法は、クロム酸ストロンチウム含有塗料を用いて検討した。

静置抽出のみの場合は、三角フラスコに試料0.1gを秤量し、抽出溶液30mlを注ぎ入れ、ホットスターラー上で90℃加熱を30分間実施した。

超音波抽出は、三角フラスコに試料0.1gを秤量し、抽出溶液30mlを加熱後に注ぎ入れ、超音波浴槽内には

熱水を入れ、抽出溶液の温度を約80℃に維持し、超音波を30分間かけた。

スターラー攪拌は、三角フラスコに試料0.1gを秤量し、抽出溶液30mlを注ぎ入れ、テフロン製回転子を投入し、液温を90℃に維持しながら30分間激しく攪拌した。

ペイントシェーカー抽出は、耐圧分解容器に試料0.1gを秤量し、チタニアビーズ10gを入れ、抽出溶液30mlを加熱後に注ぎ入れ、密閉して150℃乾燥炉で30分間加熱後、ペイントシェーカーで30分間振動させた。

各種抽出操作後、六価クロムを定量した。その結果を図3に示す。

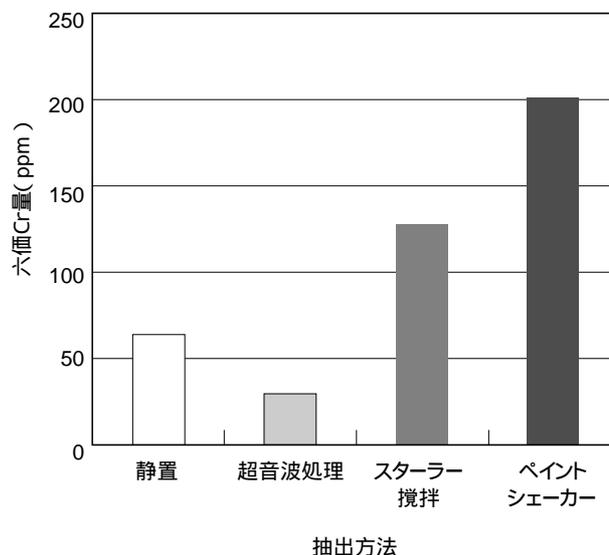


図3 各抽出溶液と六価クロム抽出量

静置抽出では、六価クロム検出量は低くなった。三角フラスコに秤量した塗料は、底部に広がるように付着したが、抽出溶液を入れると収縮し、最終的には球状になった。これはアルカリ性の抽出溶液でガラス表面との親和性が高まり、塗料とガラスの界面に抽出溶液が入り込み、表面張力によって球状になったと考えられる。すなわち、抽出溶液と塗料の接触面積が小さくなり、良好な抽出量が得られなかったと考えられる。

超音波抽出では、抽出量が最も低くなった。超音波照射直後、塗料が水面に移動して膜を張り、その表面は抽出溶液で濡れなかった。この現象は、超音波のキャビテーションや振動加速度の効果¹²⁾、さらには抽出溶液や塗料の表面張力が関係していると考えられる。塗料表面

は疎水性のため抽出溶液をはじいてしまい、抽出溶液との接触面のみ六価クロムが抽出され、抽出量は上がらなかったと考えられる。

ペイントシェーカー抽出は、最も高い抽出量が得られた。抽出操作後の溶液の濁り具合が非常に大きいことから、添加したチタニアビーズの衝突により塗料が微細化され、六価クロムと抽出溶液の接触面積が多くなったと考えられる。しかし、本法は設備的に多数の試料を処理することが困難であり、分析コストや分析時間など多くの課題がある。

スターラー攪拌抽出は、ペイントシェーカーには及ばないものの良好な抽出量が得られた。これは回転子の激しい攪拌により塗料が細分化し、六価クロムと抽出溶液の接触面積が多くなったことが考えられる。しかし、抽出溶液の濁りの程度や回転子に付着した塗料から、ペイントシェーカーほどの攪拌効果は得られていないと考えられる。

以上のことから塗料中の六価クロムの抽出機構は次のように考えられる。塗料中に六価クロム化合物が分散し、その表面は樹脂成分に覆われている。そこに抽出溶液を入れると塗料表面から加水分解反応が起こり、樹脂に覆われていた六価クロム化合物が抽出溶液と接触し溶出する。そして、塗料を攪拌することで、内部に残存している六価クロム化合物が表層に移動し、再び抽出溶液と接触し溶出する。

抽出方法の検討において、スターラー攪拌は、設備的および分析操作でも簡便であり、多数の試料を同時に分析することが可能であることから、次に抽出量を上げる検討を行った。

3.4 回転子の材質の検討

クロム酸ストロンチウム含有塗料についてスターラー攪拌を実施したところ、塗料の一部がテフロン製回転子を覆うように付着した。その様子を図4に示す。これは親水性のフラスコ内面から塗料が浮かび上がり、スターラー攪拌により塗料が中心に集まるため、回転子に絡まるように付着したと考えられる。この問題を解決するため、ガラス製の回転子を用いて検討し、その様子と六価クロム抽出量を図5および図6に示す。

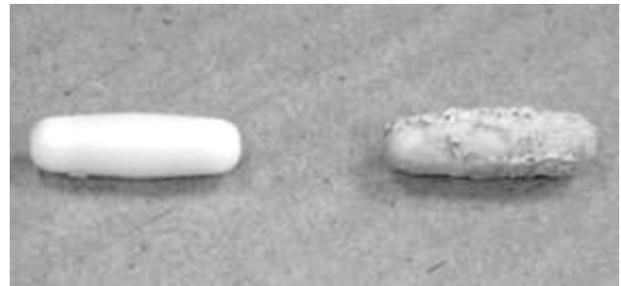


図4 テフロン製回転子(左:抽出前 右:抽出後)

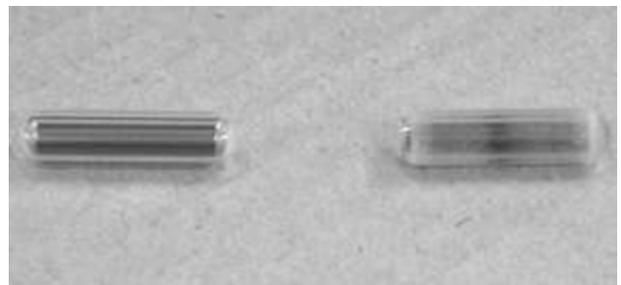


図5 ガラス製回転子(左:抽出前 右:抽出後)

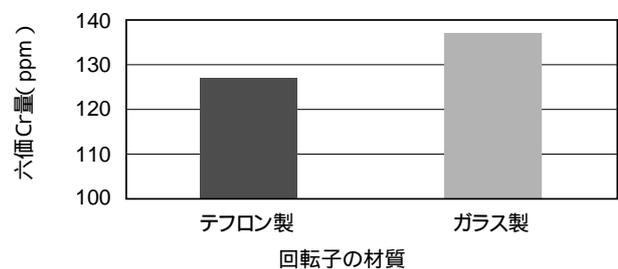


図6 回転子の材質と六価クロム抽出量

ガラス製の回転子を用いたところ、抽出後に傷は付いたが塗料は付着しなかった。これはフラスコ内面と同様にガラス表面との親和性によるものと考えられる。この結果、塗料の分解が進み、六価クロムの抽出量を増加させることが可能になった。

3.5 顔料添加の効果

塗料中の六価クロム化合物は多量の樹脂に覆われているため、樹脂の加水分解反応に多くの時間を要し、また、樹脂分が多いことにより、塗料内部への抽出溶液の浸透性が悪く、抽出量が上がらないと考えられる。ここではクロム酸ストロンチウム塗料0.1gに硫酸バリウム顔料を追加で段階的に添加し、抽出操作を行って六価クロムを定量した。その結果を図7に示す。硫酸バリウム顔料を選定した理由は、塗料原料として常に入手可能であり、粒子径が塗料用に設計されており、質量が重くろ過性や遠心分離性に優れるからである。

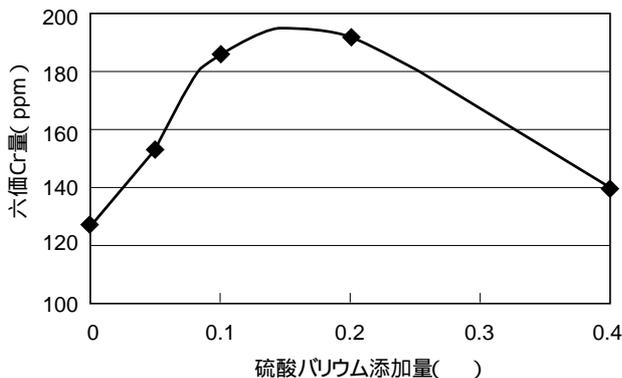


図7 硫酸バリウム顔料の添加効果

硫酸バリウム顔料の添加量が増加すると、六価クロム検出量の増加領域があることがわかった。これは、塗料中に添加された硫酸バリウム顔料を樹脂成分が覆い、六価クロム化合物を被覆していた樹脂成分の割合が低下し、加水分解が速やかに進行し、また、顔料が増加したことにより抽出溶液が塗料内部に浸透しやすくなったことが考えられる。なお、硫酸バリウム顔料の添加が少ないときは、被覆されている樹脂成分が多いために抽出量が増えず、逆に多い場合では、無機顔料が多くなったことにより塗料の硬度が増加し、抽出溶液が塗料内部に浸透できなくなったと考えられるが明確な理由はわからない。

3.6 抽出溶液の温度と抽出時間の検討

抽出操作における標準適正化を図るための検討を行った。クロム酸ストロンチウム含有塗料を0.1g秤量し、はじめに抽出溶液の温度を95 に定めて抽出時間の検討を行い、次に抽出時間を1時間に定めて抽出溶液の温度について検討した。その結果を図8および図9に示す。なお、最高加熱温度については、EPA3060A法に従い95 とした。

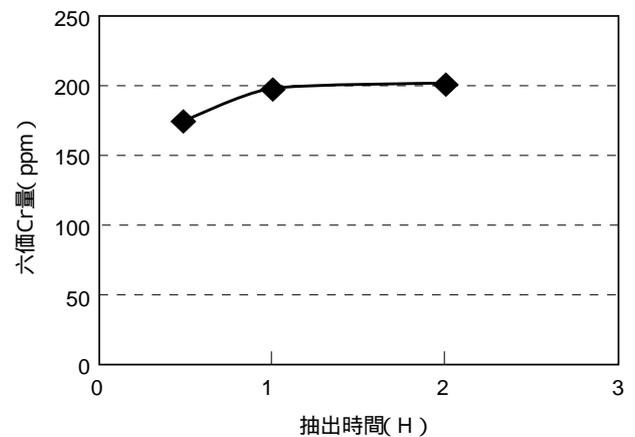


図8 抽出時間と六価クロム抽出量

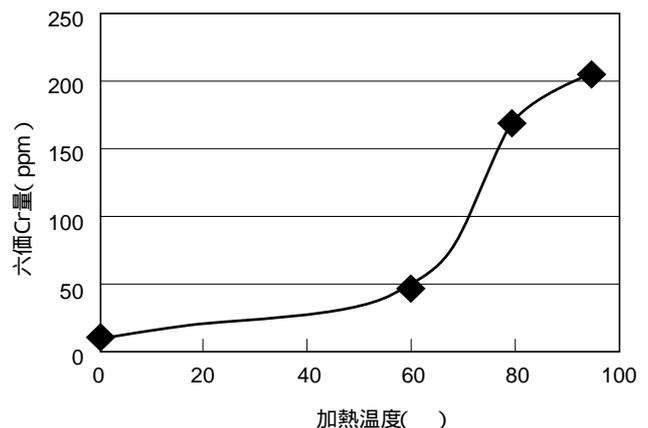


図9 加熱温度と六価クロム抽出量

本検討で用いた試料については、抽出溶液の温度は95、加熱は1時間で最高抽出量を示した。抽出時間については、試料採取量や六価クロム含有量により変動するため、実試料分析においては、何段階かに分けて検討する必要がある。

3.7 試料採取量の検討

抽出による分析では、試料採取量と抽出溶液の量的関係は重要である。ここではクロム酸鉛含有塗料を用いて、抽出溶液を30mlに一定にし、試料採取量50～200mgの4倍量差にして抽出操作を行い、六価クロムを定量した。その結果を図10に示す。

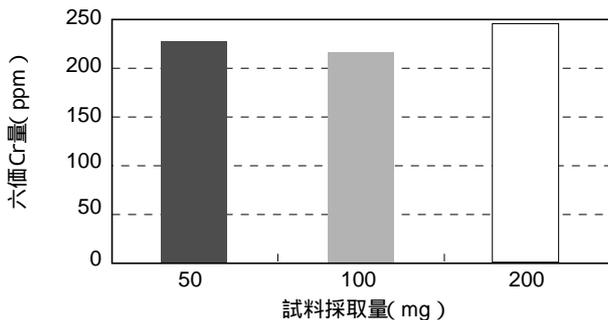


図10 試料採取量と六価クロム抽出量

今回の条件においては、試料採取量を変動させても六価クロム抽出量に大きな差は認められなかった。3回の繰り返し測定値の変動係数は10%であり、回収率は90%になった。なお、今回よりさらに試料量を増やした場合には、樹脂の加水分解にアルカリが消費され、六価クロム顔料の分解力が低下する可能性が考えられる。

3.8 架橋密度と抽出量の関係

塗料の抽出操作において、抽出溶液の急激な温度上昇により、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂が架橋反応することが考えられる。ここではクロム酸ストロンチウム含有塗料について、焼付け時間を段階的に変えることで、異なる架橋密度の塗膜で抽出操作を行い、六価クロムを定量した。その結果を図11に示す。なお、架橋程度は

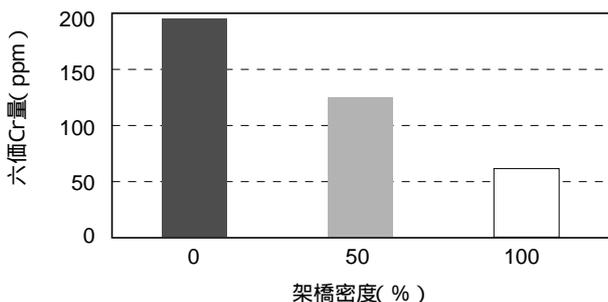


図11 架橋密度と六価クロム抽出量

アセトンによるラビング試験結果より簡易的に0, 50, 100%とした。

架橋密度の増加に伴い六価クロム検出量は低下した。これはポリエステル樹脂とメラミン樹脂との架橋反応により加水分解が起こりにくくなり、また、三次元架橋のため塗料内部に抽出溶液が浸透できなくなったことが考えられる。このことから、抽出操作では架橋反応温度より若干低い温度で一定時間放置することで、抽出率の向上が図れる可能性がある。

3.9 実試料分析への適用性

本研究で確立した抽出条件により、表4に示す実試料分析への適用性について検討を行った。その結果を図12に示す。

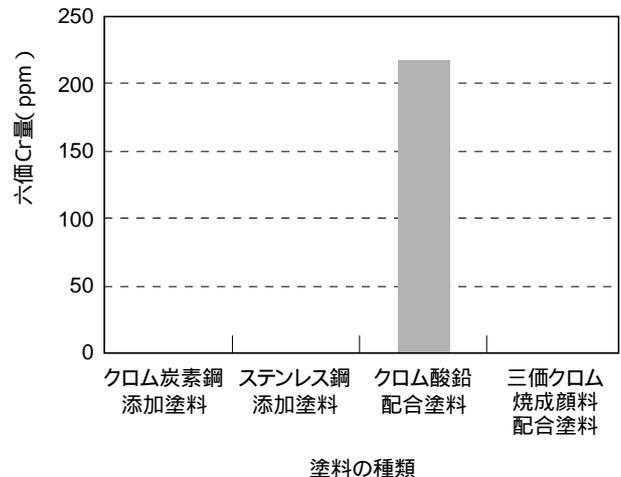


図12 各種塗料の六価クロム分析結果

六価クロムは、クロム酸鉛を配合した塗料から検出され、回収率は90%以上と良好であった。

三価クロム焼成顔料(複合酸化物系)を配合した塗料からは、六価クロムは検出されなかった。三価クロム複合酸化物系顔料は、その種類によっては、六価クロムが若干含まれるものもあるが、今回の検討に用いたものは、環境対応形塗料に有用であることがわかった。

ステンレスおよびクロム炭素鋼を混合した塗料からも六価クロムは検出されなかった。

4. 今後の課題

回収率の改善にはさらなる検討が必要であるが、これは樹脂の加水分解に多くのアルカリが消費されてしまい、六価クロム顔料の分解に必要なアルカリ量が不足し、分解力が低下した可能性がある。これには抽出途中でアルカリを追加で添加することにより、改善されると思われる。

次に本検討で用いた塗料では、抽出後の溶液が濃く着色することは見られなかったが、もしも着色するような塗料系であれば、ジフェニルカルバジド法での吸光度測定は困難な可能性がある。この場合、三価クロムを沈殿分離して除去した後、ICPやAAにより測定できる可能性がある。

5. まとめ

ポリエステルおよびアルキド系塗料中に含有するクロム化合物のうち、六価クロムはEPA3060A抽出溶液を用いることで再現性良く抽出できることがわかった。抽出方法としては、スターラー攪拌が簡便であり、抽出率は硫酸バリウム顔料を添加し、スターラー回転子の材質をガラス製にすることで大幅に向上した。今回は他の塗料についての検討は行っていないが、多くの塗料系で利用できると考えられる。

参考文献

- 1) 石井 孝司、岡村 泰義、渡辺 浩生：富士通テン技報，41，Vol.21，No.1，p.46（2003）
- 2) 松本 満男：防錆管理，11，p.411（2004）
- 3) 〔株〕堀場製作所：“有害元素分析セミナー”（2004）
- 4) 〔株〕島津製作所：“島津有害元素セミナー”（2003）
- 5) 秋間 健：セメント改良土からの六価クロム溶出原因の特定，長岡工業高等専門学校環境都市工学科卒業論文集（2002）
- 6) 村田 徳治：新訂・廃棄物のやさしい化学 第一巻 有害物質の巻，日報出版（株），p.144-p.165（2003）
- 7) 環境法令研究会編：「環境六法」平成12年版，中央法規，p.1758
- 8) 〔株〕島津製作所：“RoHS/ELV総合対策セミナー”（2006）
- 9) 岡山セラミックス技術振興財団：クロム系材料 現状と今後（2005）
- 10) 色材協会・顔料技術研究会：第47回顔料入門講座（2005）
- 11) 日本化学会編：化学便覧，基礎編
- 12) 最新洗浄技術総監編集委員会：最新洗浄技術総監（株）産業技術サービスセンター，p.192，p.491（1996）