

題目: 固相抽出を前処理に用いる3価クロム化成処理品に含まれる6価クロムの吸光光度分析
 Analysis of Cr(VI) in Trivalent Chromate Coating Film by Diphenylcarbazide Method with Solid Phase Extraction

機種: U-1900形日立レシオビーム分光光度計、U-2900 / 2910形日立ダブルビーム分光光度計、
 U-3900 / 3900H形日立分光光度計

Model U-1900 Ratio Beam Spectrophotometer, Model U-2900/2910 Double Beam Spectrophotometer, Model U-3900/3900H Spectrophotometer

1. はじめに

近年RoHS指令に対応するため、表面処理に多く用いられてきた6価クロムを使用する「クロメート皮膜処理品」に代わって、毒性の少ない「3価クロム化成皮膜処理品」が主流となっています。この防錆皮膜に含まれる6価クロムは沸騰水により抽出し、ジフェニルカルバジド吸光光度法にて測定されます。しかし、含有する6価クロムは微量であり、これを定量するために高感度分析法の必要性が高まっています。

そこで、3価クロム化成処理品の沸騰水抽出液に含まれる微量の6価クロムを高感度に測定するため、固相抽出を前処理に用いる高感度分析法を検討しました。微量の6価クロムをジフェニルカルバジドの錯体とし逆相系固相充填カラム NOBIAS RP-OD1E (日立ハイテクノロジーズ) に抽出し、溶出液をU-1900形日立分光光度計により測定することで、微量の6価クロムを定量できます。今回は簡便に測定を行うことができるよう簡易試薬: 水質測定試薬セットNo.31 LR-Cr6⁺ (共立理化学研究所) をジフェニルカルバジド試薬として用いました。

2. 6価クロムの高感度分析測定手順

2.1 3価クロム化成処理品の沸騰水抽出

3価クロム化成処理品の沸騰水抽出手順は、EN-15205 (Determination of hexavalent chromium in corrosion protection layers. Qualitative analysis) を参照しました。

容量100 mLのピーカーに50 mLの純水を入れ、ホットプレート上で沸騰するまで加熱します。沸騰水中にサンプル(クロメート皮膜表面積50 cm²程度)を浸漬し10分間加熱して6価クロムを抽出します。なお、沸騰水抽出中の水の蒸発を防ぐため、時計皿をかぶせます。10分後ホットプレートからピーカーを下ろしてサンプルを取り出し、室温まで冷却します。50 mLの全量フラスコへ抽出液を移し、ピーカーの洗液もこれに加えます。純水を用い150 mLに定容します。

2.2 6価クロムの発色

先ほどの沸騰水抽出液から25 mLをとり、簡易試薬(水質測定試薬セットNo.31 LR-Cr6⁺)を1包加え攪拌します。ジフェニルカルバジドと6価クロムの反応が完了するまで5分間静置します。

2.3 ジフェニルカルバジド錯体の固相抽出

固相抽出に必要なものは以下のとおりです。

- NOBIAS RP-OD1E
- エタノール
- 塩化ナトリウム(特級)
- 純水

固相抽出の操作手順を図1に示します。操作は次の手順で行います。

NOBIAS RP-OD1のコンディショニングを行う。エタノールを流して樹脂を膨潤させた後、純水を流し樹脂の洗浄を行いコンディショニング完了とする。

6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体反応終了後の試料液に塩化ナトリウムを加え10%溶液とする。

NOBIAS RP-OD1に試料溶液を通過する。

超純水0.5 mLを固相に流して樹脂に残った試料を洗い流す。

NOBIAS RP-OD1にエタノール3 mLを流し、捕捉された錯体を溶離させる。

溶離液を3 mLに定容する。

溶離液を10 mmセルに入れ、542 nmにて吸光度を測定する。

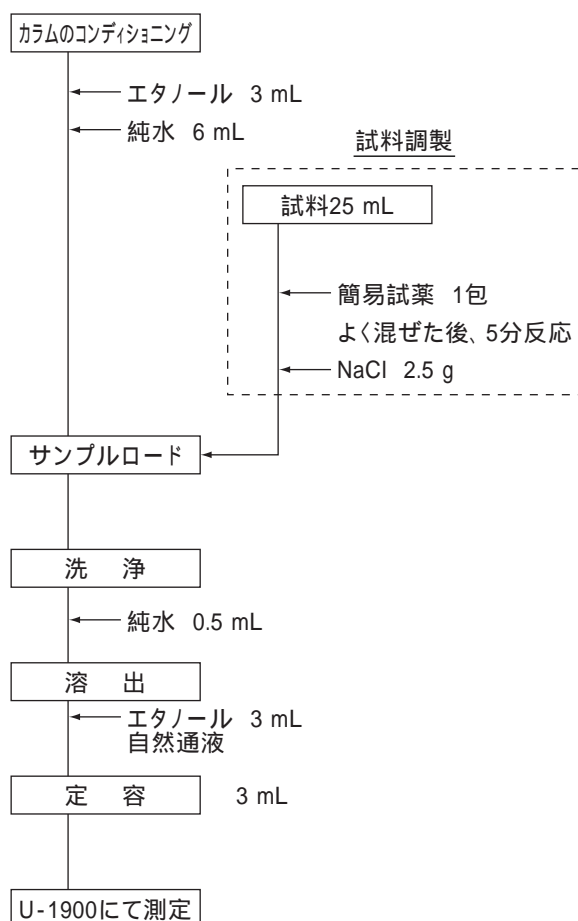


図1 6価クロム-ジフェニルカルバジド錯体 固相抽出の操作手順
 Procedure for Solid Phase Extraction of Cr(VI)-DPC Complex

3. 測定例

図1に従って固相抽出し、3価クロム化成処理皮膜中の6価クロムの分析を行いました。検量線は0.005～0.06 μg/mLの範囲で良好な直線性 ($R^2 = 0.9998$) が得られています。この検量線から測定試料中の濃度を求め、3価クロム化成処理皮膜中の6価クロム量を算出しました。

3価クロム化成処理皮膜の沸騰水抽出液25 mLを、固相抽出し3 mLのエタノールで溶出すると約8.3倍の濃縮率となります。試料の沸騰水抽出液中には3.2～9.4 μg/Lと極微量の6価クロムが検出されました。沸騰水抽出液に6価クロムを10 μg/L添加し固相抽出操作における添加回収率を調べたところ97～101%と良好でした。

単位面積当たりの皮膜中6価クロム量は、以下の式で求められます。

$$\text{単位面積当たりの皮膜中6価クロム量}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \text{抽出した6価クロム濃度}(\mu\text{g}/\text{mL}) \times A \div B$$

A: サンプルを抽出した液量(mL), B: サンプルの表面積(cm²)

今回は50 cm²の3価クロム化成処理皮膜を50 mLの沸騰水で抽出したため、 $A \div B = 1$ となります。従って、抽出液中の6価クロム濃度(μg/mL)は単位面積当たりの皮膜中6価クロム量(μg/cm²)となります。今回測定した3価クロム化成処理皮膜中6価クロム量は、0.003 μg/cm²～0.009 μg/cm²でした。

4. まとめ

3価クロム化成処理品沸騰水抽出液中の6価クロムをジフェニルカルバジドの錯体として固相抽出し、溶出液を吸光度法により定量することにより、クロメート皮膜中の微量6価クロムを定量することができます。

今回の測定方法において、検量線から計算される0.001 Absの吸光度が得られる6価クロム濃度は0.0002 μg/mLでした。実用的な定量範囲は、0.0005～0.1 μg/mLとなります。

定量結果

試料名	Abs	抽出液中 Cr(VI)濃度 (μg/mL)	Cr(VI)濃度 面積換算値 (μg/cm ²)	回収率 (%)
blank	0.0000	ND	-	-
サンプル1(鉄ねじ3価クロム化成処理No.1)	0.0289	0.0061	0.006	-
サンプル1 + Cr(VI) 10 μg/L	0.0793	0.0158	-	97
サンプル2(鉄ねじ3価クロム化成処理No.2)	0.0139	0.0032	0.003	-
サンプル2 + Cr(VI) 10 μg/L	0.0661	0.0131	-	99
サンプル3(鉄3価黒色クロム化成処理品)	0.0461	0.0094	0.009	-
サンプル3 + Cr(VI) 10 μg/L	0.0985	0.0195	-	101

* NOBIAS RP-OD1を用いて試料を8.3倍濃縮して測定しました。
抽出操作を3回個別に行った結果の平均値を示します。 n = 3

キーワード U-1900形分光光度計、6価クロム、固相抽出、NOBIAS、ジフェニルカルバジド、クロメート皮膜、3価クロム化成処理品、水質測定試薬キット

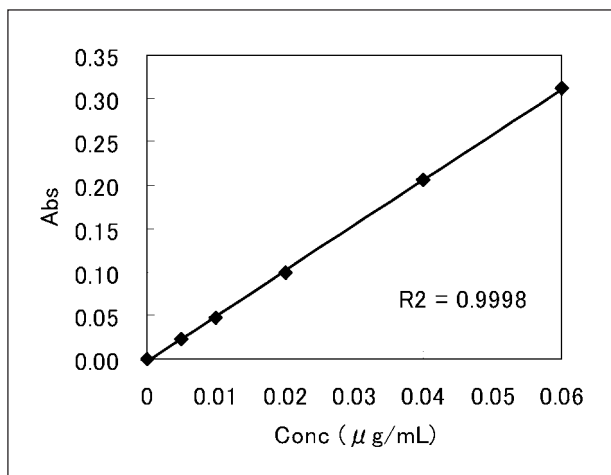
参考文献 UV-VISテクニカルデータシートNo.143
分光光度計を用いたクロメート皮膜中の6価クロムの分析

執筆者 (株)日立ハイテクノロジーズ
那珂アプリケーションセンタ 山本 和子

測定条件

装置	U-1900形分光光度計
波長	542.0 nm
狭ット	4.0 nm

検量線



6価クロムの検量線
Calibration Curve of Cr (VI)

株式会社 日立ハイテクノロジーズ

本社 〒105-8717 東京都港区西新橋一丁目24番14号 電話 ダイヤルイン (03)3504-7211
ライフサイエンス営業統括本部 バイオ・分析システム営業本部
URL: <http://www.hitachi-hitec.com/science/>