

陶磁器における有害成分溶出試験方法

長谷川 龍三*

横 田 文昭*

Testing Method of Toxic Metals
from Dinner Ware
by

Ryūzō HASEGAWA and Fumiaki YOKOTA

本研究は、中小企業庁の昭和46年度技術開発研究費補助事業の共同研究として、指定課題「陶磁器釉および絵具に含まれる重金属類の溶出防止に関する研究」について、石川県工業試験場、多治見市陶磁器意匠研究所、長崎県窯業試験場、京都市工業試験場および当センターの5機関で実施した。当センターは、分担課題として、標記テーマを受持った。なお、本報は、成果普及講習会用テキストに掲載したものをそのまま転載したものである。

1. ま え が き

陶磁器の装飾面から、有害金属が溶出する場合もあることは、かなり古くから知られており、中でも鉛溶出防止に関する研究は、18世紀後半からすでに開始されている。しかるに、今だに、その完全なる防止技術が確立されていないのは、陶磁器の装飾(施釉・絵付)に使用する成分として、鉛に優る適当なものが見付からなかったことにもよるが、一方では、量的な立場に立った統一的な試験方法が規格化されていなかったため、過去数多く実施された SiO_2 - PbO 系の耐酸性向上に関する調査、研究も相互の関連性が薄く、その進歩に障害となっていたことにも起因している。

すなわち、日本国内における溶出鉛に関する試験規格としては、昭和23年厚生省告示の“食品衛生試験法による鉛溶出試験”が、最も普遍的なものとして、長年の間、広く一般に採用されてきたが、これは、鉛溶出の有無を定性的に判定するには有効であったが、量的な判定が不明瞭なため良否の程度の判別ができなかった。

量的な判定規格は、ようやく昭和47年秋から、陶磁器安全管理委員会の手により、安全マークの表示という形で実施されようとしていることは、周知のとおりである。

一方、諸外国においては、早くから定量的な取扱いをするようになってきているが、後述するように試験方法は各国さまざまであり、しかも同一国内においても試験方法が画一的でない場合もある。

このように、製品判定規準のもととなる試験規格が不統一な現状においては、耐酸性に優れた製品の開発が困難なことは勿論のこと一般陶磁器使用者に与える不安も多い。

そこで本研究においては、鉛を中心に最近、特に問題視され始めたカドミウム等の有害金属の溶出挙動を、各種酸処理条件により検討し、適切な試験方法確立の基礎資料を得ることを目的とした。

2. 実験方法の説明

陶磁器から溶出する鉛の溶出方法は、先にも述べたとおり、幾多の方法がある。規格化されている代表的な方法を次に列举する。

- (イ) 4%酢酸溶液 室温 10分間処理
- (ロ) 4%酢酸溶液 室温 24時間処理
- (ハ) 1:20酢酸溶液 60℃ 30分間処理
- (ニ) 4%酢酸溶液 煮沸 30分間処理

等である。

これらの溶出操作は、溶出液に酢酸溶液を用いる点にのみ共通性があるが、処理温度、放置時間等はかなりの差異がある。また、溶出量の定量結果は、容積当りの溶出量(ppm)を表示するものと、内面積当りの溶出量(mg, mg/100cm²等)を表示するものとが二大主流をなしている。

本研究では、これらの事実を背景に実験をすすめた。

2. 1 試験体の作成

溶出試験に用いる試験体は、主として低火度釉を施した白雲陶器および上絵付製品を対象とした。

2. 1. 1 使用原料

- (イ) 低火度釉用フリット……鉛丹、硼砂、硼酸、石灰石、珪石、長石、カオリリ等
- (ロ) 絵具用フリット……鉛丹、硼砂、硼酸、珪石、長石、カオリン、ソーダ灰、石灰石、水酸化アルミ、

亜鉛華、螢石、水晶石、炭酸バリウム、硝石等

- (イ) 着色剤……各種金属酸化物、顔料等
- (ニ) その他……市販絵具多数

2. 1. 2 フリットの作成

一般絵具用フリット、セレン-カドミウム系用フリット、低火度釉用フリット等を上記原料を用い調合し、シャモット質るつぽに入れ、エレマ電気炉で融解後水冷し、タングステンカーバイド質振動ミル、磁製ポットミル等を用い、微粉碎しフリットとした。

2. 1. 3 上絵付試験体

先に作成した上絵付用フリットに各種顔料を個々に10~20%配合し調整した試作絵具、および多数の市販絵具を用い、これにスキージオイルを加え、スクリーン転写法により45mmφの絵板を転写し、あらかじめ石灰-タルク釉を施釉し、SK 9番で締焼した55mmφ×10mmの円板状磁器質試験体素地に絵付した。

2. 1. 4 低火度釉試験体

低火度釉用の試験体は2. 1. 2で作成したフリットに主として酸化銅、酸化コバルト、酸化鉄等の着色用金属酸化物と、長石、珪石、石灰、粘土等を適当量配合し、高アルミナ質ポットミルを用い釉薬を作成し、白雲陶器質で内径55mmφ 深さ70mmの円柱状試験体の内面に施釉した。

この他、市販の内容積約200mlの円柱状マグを多数使用した。

2. 1. 5 焼成

転写および施釉を行った試験体は、炉内寸法50×35×45cm、電気容量25KWの角型自動温度制御装置付カンタル線電気炉を用い、絵付製品は710~850℃の各温度、施釉物は940~1080℃の各温度で焼成し試験体とした。

その他釉製品については、メーカーの協力を得て現場のガス炉、電気炉等を用い、製品と一緒に焼成したのも試験体とした。

2. 2 溶出方法

2. 1で作成した試験体のうち、低火度釉製品についてはこの容器に直接、一方絵付製品については66mmφ×78mmφの二重蓋付耐熱耐薬品性プラスチック容器に入れ、おのおのに各種濃度の酢酸溶液を満たし、恒温槽に放置し、有害金属を溶出させた。

溶出に使用した酢酸濃度は0.1~10.0%、試験実施温度は0~100℃である。

2. 3 溶出量の測定

上記条件で処理した時溶出してくる有害金属は、主として原子吸光分析装置を用い、連続的にその溶出量を定量した。

2. 3. 1 分析装置

- (イ) 本体 日立207型原子吸光分光光度計
- (ロ) 計測 日立028-0020型デジタルリーダ
- (ハ) バーナ 水冷付スリースロットバーナ
- (ニ) 燃焼系 N_2O -Air切換コック付、空気アセチレン炎、 N_2O アセチレン炎

2. 3. 2 標準試薬

1000 ppm鉛標準液 試薬特級硝酸鉛1.60gを精秤し、蒸留水で1ℓに正しく希釈後、1/100M EDTA溶液でファクタを定めた。(F=1.00)

1000 ppmカドミウム標準液、1000 ppm銅標準液 硫酸カドミウム2.28g、硫酸銅3.93gをそれぞれ精秤し、鉛標準液の場合と同操作により調製した。(ファクタは両者とも F=1.00)

その他の標準液は、市販の原子吸光分析用の各1000 ppm標準液を使用した。

これらの基準原液は、使用の都度、酢酸を用いて、有害金属溶出液と同濃度の酢酸濃度になるよう配慮しながら、必要な金属濃度に希釈して使用した。

3. 実験結果および考察

3. 1 各試験体間の偏差

本実験では、各試験体間に潜在する試験体相互の偏差は、可能な限り小さい方がよい。しかし、試験体作成上の諸因子のため各試験体間の若干の差異は排除できない。そこで、本実験に供した試験体の相互の変動を示すため、代表的なものを実測値のまま次表に示した。

表1-1、表1-2は低火度釉製品について、溶出量の比較的小さい試料(A)と多い試料(B)との例で、これは現場のガス炉、電気炉で時間を変えて焼成した試験体を、ASTM・C-555法により溶出させた時の鉛と銅の溶出量を示すものである。

この試験体は、釉組成(分析値)

0.30KNaO	} 0.12Al ₂ O ₃	} 3.07SiO ₂
0.26CaO		
0.03MgO		
0.41PbO		
	0.45B ₂ O ₃	

の基礎釉に、

A (ウグイス茶) 酸化鉄2.0%、酸化銅1.2%

B (トキワ色) 酸化鉄0.8%、酸化銅4.5%

を着色剤として加え、いずれも1040℃-10分間保持焼成したものである。焼成、昇温条件は次のとおりである。

表 1 低火度釉試料間に存在するバラツキ

表 1-1 溶出量が比較的少ない試料(A)の場合

(単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$)

試験体	焼成 溶出 金属	E ₁		E ₂		G ₁		G ₂	
		鉛 (Pb)	銅 (Cu)	鉛 (Pb)	銅 (Cu)	鉛 (Pb)	銅 (Cu)	鉛 (Pb)	銅 (Cu)
A-1		0.303	2.99	0.254	3.82	0.186	2.52	0.132	2.54
A-2		0.303	3.07	0.264	4.20	0.191	2.73	0.171	2.47
A-3		0.308	3.14	0.279	4.38	0.196	2.66	0.181	2.74
A-4		0.313	3.16	0.284	4.74	0.196	2.73	0.191	2.54
A-5		0.318	3.13	0.289	4.52	0.205	2.81	0.196	2.47
$\bar{x}$		0.309	3.09 ₃	0.274	4.33 ₂	0.195 ₄	2.69	0.174 ₂	2.55 ₂
R		0.015	0.17	0.035	0.92	0.019	0.29	0.064	0.27

表 1-2 溶出量が比較的多い試料(B)の場合

(単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$)

B-1	9.43	14.7	10.6	18.3	8.14	15.1	7.89	14.6
B-2	10.0	15.7	11.3	18.1	8.33	15.3	8.43	14.9
B-3	10.5	15.5	11.5	19.2	8.52	15.2	8.53	13.6
B-4	10.6	16.0	11.6	19.6	8.71	15.1	8.63	14.0
B-5	11.0	16.7	11.7	19.8	9.14	16.5	8.68	14.5
$\bar{x}$	10.3 ₁	15.7 ₂	11.3 ₄	19.0	8.56 ₈	15.4 ₄	8.43 ₂	14.3 ₂
R	1.57	2.0	1.10	1.7	1.00	1.4	0.79	1.3

E ₁	電気炉	6時間焼成
E ₂	電気炉	7時間焼成
G ₁	ガス炉	12時間焼成
G ₂	ガス炉	14時間焼成

同一条件で焼成した場合は、比較的個々のバラツキは少ないが、焼成条件が異ると溶出量はかなり変動することを示している。

表 2-3, 図 1 は上絵付製品を室温 4 % 酢酸溶液で溶出させた時の測定結果である。

表 2 の黒色絵具は、フリット組成

0.86PbO	}	0.02Al ₂ O ₃	}	1.07SiO ₂
0.14Na ₂ O		0.29B ₂ O ₃		

に Cr-Fe-Co 系黒色顔料を 20 % 添加し、焼成温度を変えた試験体の例である。

表 2 黒色絵具鉛溶出量のバラツキ

(単位: $\text{mg}/100\text{cm}^2$)

焼成 試験体	780℃	830℃
1	4.52	0.94
2	4.75	1.00
3	5.28	1.14
4	6.73	1.19
5	7.53	1.25
$\bar{x}$	5.76 ₂	1.10 ₆
R	3.01	0.31

表3 市販オレンジ絵具 溶出量のバラツキ

(単位: $\text{mg}/100\text{cm}^2$)

試験体	金属名 溶出時間	鉛 溶 出 量			カドミウム溶出量			ナトリウム溶出量		
		3時間	6時間	24時間	3時間	6時間	24時間	3時間	6時間	24時間
1		1.88	3.22	9.42	0.92	1.60	4.68	0.68	1.00	2.26
2		2.96	5.31	19.0	1.50	2.68	8.87	1.19	2.10	6.08
3		3.70	5.42	17.8	1.83	2.75	8.11	1.23	2.05	6.00
4		3.93	5.74	20.2	1.82	3.30	9.9	1.65	2.61	6.72
5		4.30	6.47	27.2	2.68	4.40	10.39	2.20	3.48	7.84
$\bar{x}$		3.35 ₄	5.23 ₂	12.8 ₄	1.74	2.94 ₆	8.22 ₆	1.39	2.24 ₈	5.78
R		2.42	3.25	13.3 ₈	1.76	2.80	6.42	1.52	2.48	5.58

表3は、市販のオレンジ絵具を用い、鉛、カドミウム、ソーダの溶出量を処理時間を変えて測定した時の例である。

図1 カドミウム溶出における試験体の偏差

フリット $0.89\text{Na}_2\text{O}$ $0.45\text{B}_2\text{O}_3$ 3.39SiO_2
 $0.11\text{K}_2\text{O}$ $0.07\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.43F_2
 顔 料 料 Se-Cd系
 焼 成 730°C 電気炉

図1は、組成

$0.89\text{Na}_2\text{O}$ $0.45\text{B}_2\text{O}_3$ 3.39SiO_2
 $0.11\text{K}_2\text{O}$ $0.07\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.43F_2

の調合物でフリットを作成し、これにセレン-カドミ赤顔料を20%配合した絵具を 730°C 焼成した試験体間の変動を示している。

以上の数例からも分るように、一般に釉製品の方が同一ロットの場合、各試験体間の偏差は小さく、また溶出量の少ないものほど試験相互のバラツキは目立たない。

このように各試験体間には、ある程度試験体固有のバラツキがある。そこで、以下の試験結果は試験体数5個以上の平均値をもって検討をすすめた。

3. 2 溶出方法の影響

3. 2. 1 処理時間と溶出量

20°C 、4%酢酸溶液処理法により、上絵、釉薬製品から溶出してくる有害金属の溶出量を原子吸光分析装置で、各時間毎に連続分析(1, 2, 3, 5, 10, 15, 30分……7日)し、溶出率(7日間放置したときの最終溶出量に対する各測定時間までに溶出してくる溶出量との比)と、溶出時間との関係を両対数グラフにプロットすると、大きく分けて図2のように3つのタイプに分類できる。

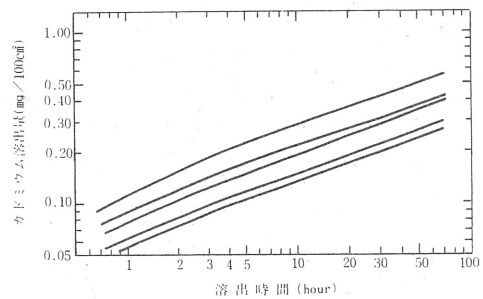


図1 カドミウム溶出における試験体の偏差

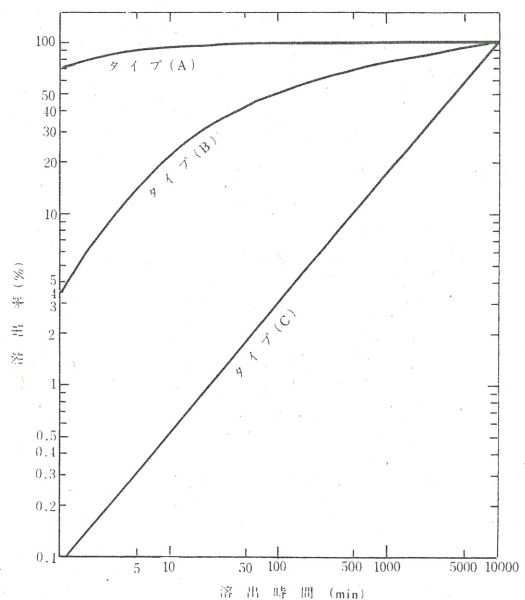


図2 溶出タイプの分類

タイプ(A)は、酢酸処理の極めて初期の段階(約5分まで)の溶出量が極端に多く、その後は放置時間がいくら経過しても、ほとんど溶出量は変わらない。一般に釉製品はこのタイプに属する。

タイプ(B)は、溶出速度が大巾に変るタイプで、最初の約30分経過するまでが早く、次いで第2変曲点が4時間付近にあり、それ以降は次第に溶出速度は低下していく。このタイプは、よく焼き上げた上絵製品に多く認められる。

タイプ(C)は、溶出速度がほぼ一定で、溶出量は放置時間にほぼ比例し、最終溶出量はきわめて多くなることがあり、装飾面が脱色したり、変色したりするのはほとんどこのタイプである。

これら溶出タイプの相異は、次のような機構により生ずると考えられる。つまり、釉製品に多く認められるタイプ(A)は、焼成過程に釉表面に拡散移行してきた鉛、あるいは焼成中他の製品または、それ自身の揮発鉛が製品表面に蒸着した付着鉛など、ごく表面の鉛のみが溶出するものと考えられる。また他の着色剤として添加した有害金属も鉛と類似した挙動を示す。一般に釉は上絵に比し層が厚く、しかも焼成時間が長いので、このような現象が生ずると考えられる。「一度酸洗すれば、鉛の検査は合格する」などと言われるのは、実はこのタイプであり、逆に、このタイプのものは、焼成温度を変えても、あまり溶出量の改善には役立たない。(図3参照)

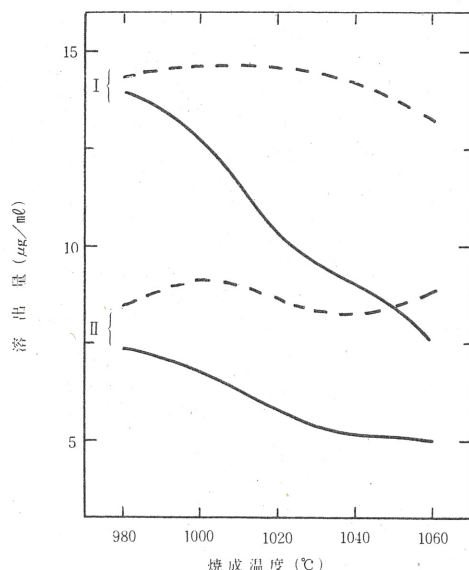


図3 銅緑色白雲陶器(I, II)の焼成温度による溶出量の変化 (-----銅溶出量) (——鉛溶出量)

釉式(I)	0.25K ₂ O		
	0.36Na ₂ O	0.29Al ₂ O ₃	2.35SiO ₂
	0.34PbO		
	0.04CaO	0.83B ₂ O ₃	
	0.01MgO		着色剤 CuO 5%
釉式(II)	0.09K ₂ O		
	0.21Na ₂ O	0.12Al ₂ O ₃	3.07SiO ₂
	0.41PbO		
	0.26CaO	0.45B ₂ O ₃	
	0.03MgO		着色剤 CuO 5%

タイプ(B)は、焼成温度を高めたり、焼成保持時間を長く保った上絵製品によく見受けられるタイプで、初期溶出量は比較的多いにもかかわらず、長時間放置しても最終溶出量は多くならない。溶出量が長時間持続する粗悪なタイプ(C)のものも、焼成方法によっては、タイプ(B)に移行する。このことは、焼成過程に下釉との反応が進行することを示しており、上絵層の表面、内部、下部層の間に組織、組成の変動が生じていることが推察される。なお、これらの点については、今回他の研究において詳細に報告されるので、ここでは重複を去け割愛する。

タイプ(C)は、上絵の表面層と内部組織との変動があまりない時に生ずる溶出タイプで溶出量は、処理時間に比例している。そのため、最終溶出量は使用した絵具の種類や層の厚さに支配され、フリット組成が不当であったり、焼成不十分の場合は極端に多くなり、逆に、この組成、組織が改良された耐酸絵具と呼ばれるものは、同じタイプ(C)の時でも溶出量はごくわずかである。

以上は主として、鉛の溶出を中心に論じてきたが、他の金属もほぼ鉛と類似の溶出パターンをとると考えてさしつかえない。特定の金属のみが選択的に抽出されることはめずらしく、絶対量は異なっているが、溶出のパターンはすべての有害性金属についてほぼ同様といえる。

3. 2. 2 酢酸溶液濃度と溶出量

次に、溶出処理に用いる酢酸濃度と溶出量の関係、これも各放置時間毎に調べた。

図4はタイプ(A)の釉について、図5は溶出量の多いタイプ(C)の上絵については、0.1~10.0%の各濃度の酢酸溶液を用い、20℃で24時間放置したときの溶出量、溶出挙動の代表的例である。

この実験により、釉の場合はわずか0.1%の希薄な酢酸溶液に対し、10.0%溶液のはほぼ80%近い溶出量を示し、酢酸濃度の影響は皆無に近いことが分った。また溶出パターンは濃度が変わってもやはりタイプ(A)に属し、初期溶出が大半である。

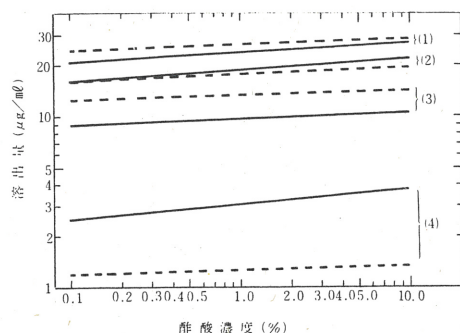


図4 鉛(——) 銅(-----)の溶出量に及ぼす酢酸濃度の影響(タイプ(A)の例)

試料番号	色名(着色剤)	焼成
(1)	エメラルドグリーン(銅)	電気炉
(2)	ピーコックグリーン(銅・コバルト)	電気炉
(3)	ピーコックグリーン(銅・コバルト)	ガス炉
(4)	パンジー色(コバルト・銅)	電気炉

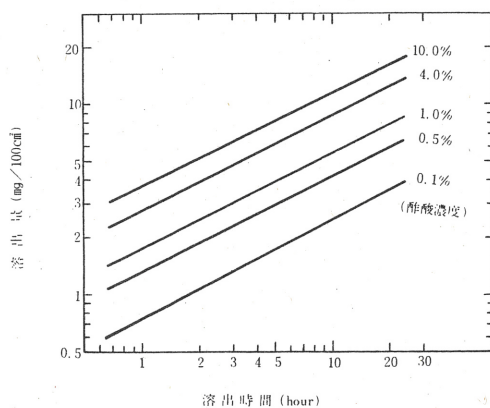


図5 カドミウム溶出挙動に及ぼす酢酸濃度の影響(溶出量の多いタイプ(C)の例)

フリット 0.37 KNaO }
 0.24 ZnO } 0.51B₂O₃
 0.39 PbO } 0.09Al₂O₃ } 3.20SiO₂
 顔料 Se-Cd系
 焼成 710℃電気炉

上絵の場合は、一般に釉よりも酸濃度に対して鋭敏のようであり、特に溶出量の多い製品ほど顕著である。しかしこの場合も酢酸濃度が100倍変化しても、溶出量の変動は5倍以内である。

つまり、常温(20℃)放置法による溶出操作では酢酸濃度の影響は考慮する必要はなさそうであり、ごく薄いもの(例えば0.5%位)でも十分性能検査ができることを示している。いたずらに高濃度の酢酸を使用することは、取扱い上からもあまり意味がないことを示している。換言すると、食品中のごくわずかの酸でも粗悪な装飾面を激しく侵す危険性を示している。

これらの現象は、溶出処理に用いた酢酸が装飾面の鉛と反応し、酢酸鉛を形成して溶出してくるものと仮定すると、その反応式は



となり、例えば1%酢酸溶液 100mlは、約1gの鉛を抽出する能力があり、反応がすべて→方向に進行した場合10⁴ ppmの鉛を検出することになる。

もちろん、実際には鉛以外の金属も同時に溶出してくるので純鉛量はもっと少なくなるが、安全基準値の判定に必要な鉛量の溶出には希酢酸にも十分その能力があると断言できる。

3. 2. 3 処理温度と溶出量

溶出処理温度には、常温法、煮沸法などがあり、かなりの温度差がある。

図6は、タイプ(A)の溶出挙動を示す釉における処理温度の差異による溶出量を測定した結果である。これは、各温度に保った恒温槽中の試験体容器に、その温度に調整した4%酢酸溶液を満たし、30分間放置し、溶出させた鉛量と30分間煮沸法により溶出させた鉛量を対比したものである。

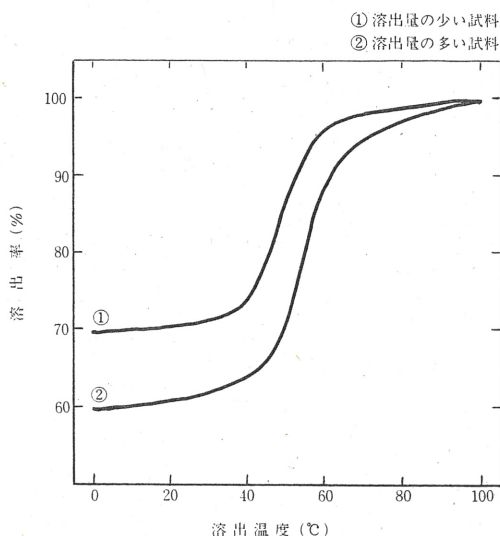


図6 鉛溶出量に及ぼす溶出温度の影響(タイプ(A)の例)

その結果、0℃から50℃付近までは温度の影響を受けることなく、溶出量はほぼ一定しているが、50℃付近で急速に溶出量が増大し、煮沸処理の80～90%の溶出を示す。70℃を過ぎると、それ以上温度を高めても溶出量はそれほど増えない。ここで注目すべきことは、常温放置法によっても煮沸処理の70%前後の溶出量を呈することである。また溶出量の多い試料ほど処理温度に対して敏感であり溶出量の少ない試料では、常温放置と煮沸処理との差異があまり認められない。また、ここには図示しなかったが、酢酸濃度の影響もほとんどなかった。

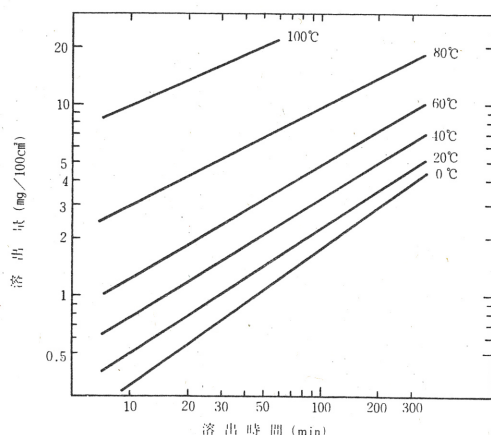


図7 鉛溶出挙動に及ぼす溶出温度の影響
(タイプ(C)の例)

図7はタイプ(C)の溶出挙動をとる比較的溶出量の多い上絵製品の例である。これは、市販のオレンジ色絵具を用いた製品で4%酢酸溶液を用い、処理温度を変えて6時間溶出させた時の結果である。図が示すように低温度の場合は、溶出量は比較的少ないが、処理温度が高くなるにつれて、溶出量は急増する。この傾向は図7の例のように溶出量の多いものほど顕著である。またこの実験に引き続き行なった酢酸濃度と処理温度の溶出量に及ぼす試験では、低濃度の場合は処理温度の影響をあまり受けないが、高濃度になるにつれて処理温度の影響が著しくなり、やはり10%酢酸溶液による煮沸試験が最も厳しい試験条件であることを示している。

なお、溶出量の少ない優れた製品では、煮沸しても溶出量はそれほど増大しない。

3.3 定量方法

過去において、溶出鉛、カドミウム等の定量方法をいかなる方法により実施するかが、議論されたことも

あったが、これは測定装置の進歩とともに当然変わっていくものであり、また、これは分析化学の領域でもあるので、ここでは限られた紙面の都合上、論及しないこととする。しかし、最近原子吸光分析法が広く普及し、その関心も高まっているので要点だけ簡単に述べる。

我々が、原子吸光分析法を溶出鉛の定量を最初に導入したのは、今からちょうど4年前(1968年)である。それ以降約5,000件近い溶出金属の定量分析を実施してきたが、それによると安全基準の判定に必要な金属濃度は、原子吸光分析の最も測定しやすい濃度範囲にあり、特殊な前処理の必要もなく、きわめて容易に定量可能である。しかし操作があまり単純なため、かえって原子吸光分析法固有の誤差因子を軽視し過ぎると思わぬ測定誤差に気が付かぬ恐れもある。そこで最少限、標準液の調整とその検定、および妨害成分の共存による測定誤差の二点を念頭において、装置を使用する必要があると考える。

3.3.1 標準溶液の調製

これは、JIS K8003試験試験用基準原液および限度基準溶液の調製方法に従って殆んど問題がないが、キレート試薬等を用いて補正しておくのは当然のことである。また標準溶液は、使用時に有害金属の溶出に用いた酢酸溶液と同濃度の溶液で希釈して用いるとよい。

3.3.2 妨害成分の影響

安全基準値の判定に問題となる金属濃度では、溶出液中の他の金属による妨害はほとんど考慮する必要がないので、ここでは特に顕著な影響を及ぼすものとして、図8に1 ppm Cdに対する酢酸の影響および、図9に同じく1 ppm Cdに対するNaClの影響を4%酢酸溶液の場合と水溶液の場合について例示する。

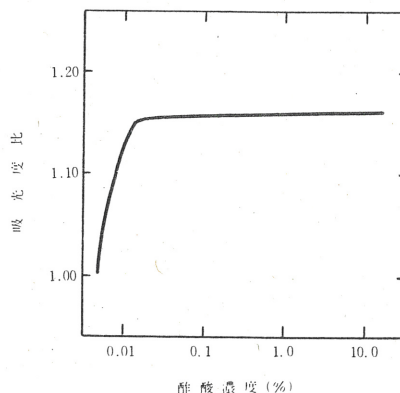


図8 1 ppm Cdに対する酢酸濃度の影響

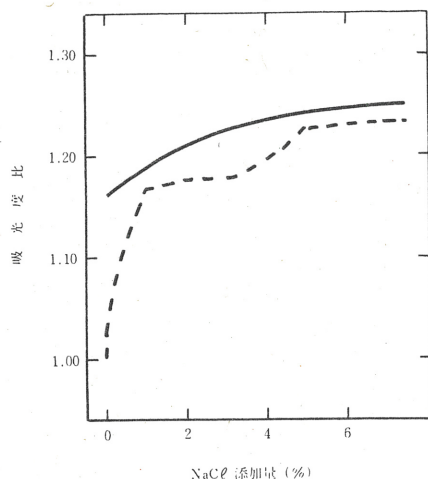


図9 1 ppm Cdに対するNaClの影響

— 4% 酢酸溶液
 - - - 水 溶 液

表4 鉛(10 ppm) カドミウム(1 ppm) の4%酢酸溶液における各種陽イオン(100 ppm) 共存の影響

陽イオン名 検 液	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Cr	Fe	Co
10 ppm Pb	○	○	○	○	○	○	×	○	○
1 ppm Cd	○	○	○	○	○	○	○	○	○

4. 有害成分溶出試験方法について

以上、溶出試験方法の持つ意義について、酢酸溶出条件を中心にいろいろ検討してきたが、製品判定試験というものは、あくまでも製品性能判定を正確に行なう必要があると同時に、可能な限り試験結果が判明するまでの時間を短縮させねばならない。過去においては、定量操作そのものに長時間を費したため前処理時間はあまり問題視されていなかった。しかし、昨今においては優れた機器分析装置が数多く開発され、定量分析時間は飛躍的に短縮可能となっている。これらのことを考える時、有害金属を抽出する前処理時間を更に短縮させる必要性が生じていることも痛感せざるを得ない。

以下、今回の試験結果を中心に我々の見解を述べる。

表4 鉛(10 ppm) カドミウム(1 ppm) の4%酢酸溶液における各種陽イオン(100 ppm) 共存の影響

○印 ほとんど影響しない

×印 PbCrO_4 の沈澱を生成するため分解操作が必要

なお、表4には参考のため陽イオンの影響も付記しておいた。これは10 ppm Pbおよび1 ppm Cdの4%酢酸溶液における代表的陽イオンの妨害状況を調べたものであるが、いずれも吸光度比1.02以下で測定上支障はない。

但し、酢酸溶液中のクロムは鉛と反応し、クロム酸鉛の沈澱を形成するため前処理操作を必要とする。

4. 1 試験体のサンプリング数

- (1) 今回の発表において、他の試験研究機関からも報告されているように、焼成条件の差が溶出量に顕著な影響を及ぼす製品もあるので、これらの点を考慮に入れると、サンプリング数は決め難く、可能な限り多い方が望ましい。この場合、各試験体の溶出量の平均値がたとえ安全基準値以下であっても、一つでも基準値を越えている場合は合格とは言えないし、たとえ、すべてが基準値以下の場合でも各製品間の溶出量のバラツキが多い場合は、さらにサンプリング量を増やして試験する必要がある。
- (2) しかし、タイプ(A)の溶出挙動を示す製品では、一般に溶出量のバラツキが比較的少ないので、この場合は、サンプリング数は少なくてよい。

4. 2 溶出条件について

- (1) 溶出に用いる酢酸濃度は常温放置の場合、溶出量にあまり差異がないので1%以下でも十分である。
- (2) 煮沸試験を行なう場合は、希酢酸(1%以下)でも製品性能判定に有効な溶出量を示すので取扱いの便宜から、それ以上高濃度のものを特に必要としない。
- (3) 放置温度は、常温付近であれば溶出量にほとんど影響がないので常温測定の場合は、必ずしも恒温室を必要としない。
- (4) 煮沸試験は、時間短縮の面からは有効であるが、作業性にやや難点がある。
- (5) 溶出速度は、60℃付近で急速に増加するので、性能判定するに前処理時間の短縮と、作業性の面からは、この程度の加温試験が適当。
- (6) 放置時間は、タイプ(A)では10~30分間も放置すれば十分であり、タイプ(B)ではもう少し長時間を要する。
- (7) タイプ(C)の場合は、常温試験では4~5時間放置させないとやや性能判定に誤差の入る恐れがあるが、この場合も、加温することにより時間短縮できる。

4. 3 定量と表示方法

溶出させた有害金属の定量分析方法は、先に述べたとおりいかなる方法であろうとも、それが正確な値をしかも迅速に検知できる方法であれば問題がない。これらの点からは現在のところ原子吸光法が適しているようである。

むしろ問題となるのは測定値の表示方法である。

(1) ppm表示の問題点

本来 ppmとは、百万分の一の略で体積 $\longleftrightarrow$ 体積、重量 $\longleftrightarrow$ 重量の比率を示すものであるが、現在では実測した($\mu\text{g}/\text{ml}$)の値をそのまま ppmで表わし、もっぱら重量 $\longleftrightarrow$ 体積の比を示す場合にも使用されている。従って、ppm表示はコップ、碗類のごとく内部に液体を入れて使用する容器、つまり内容積のある試験体に対しては適切であろうが、皿類のように液体を入れないもの、つまり内容積の存在を実用上認めない食器に対してまでも拡大して適用することは、表示された数字の持つ意味合いがうすい。

(2) この点を考慮したものが、スイス規格、ドイツ規格に示されているような面積 $\longleftrightarrow$ 溶出量の表示方法である。

- (3) しかし、実察に問題になるのはこれらの区別ではなく、その食器を使用した場合どれだけ量の有害金属が体内に入る危険性があるかということだから、もっとダイレクトな表現方法として、単に「溶出量□mg」という表示ではいけないだろうか。

5. む す び

以上、我々は入手できる範囲内でできるだけ多種多量の製品、また自作できる範囲内で可能な限り多種多量の上絵製品、低火度釉製品について溶出挙動を調べてきたが、何分限られた日数であり、しかも膨大な試験体を必要とするため、必ずしも十分な試験であったとは言えないが、溶出挙動を中心に一応我々が測定した範囲内における平均的試験結果は、前述のとおりである。しかし、これはあくまでも我々が手にした試験体からのみ得た結果であるため、我々の早合点もあり、またもっと特異な溶出挙動を示す場合もあるかと思う。この点について今後数多くの御批判をお受けしたい。

付記として、筆者らが考案した現場向き簡易試験方法を記しておいたので、企業での製品品質管理の一助になれば幸いである。

なお、本研究遂行上終始御指導を戴いた名古屋工業試験場第6部に深く感謝致します。

〔付 記〕

有害金属定量簡便法

1. ま え が き

今まで述べてきた精密試験方法とは別に、溶出鉛量を中心に、現場の品質管理用としての簡便法の開発を要望する声を業界の中でよく耳にする。ここに述べる方法がその一助になれば幸いである。

管理用簡便法の開発に当たり、特に留意したことは操作が容易であり、しかもあまり高価な装置を用いることなく、じんに速に判別できることの3点である。従来からの慣例で、鉛の抽出に酢酸溶液を使用する関係上若干の制約があるが、ここでは、キレート滴定法を推奨する。

以下、操作の概略と本法により定量分析する場合の問題点を併記する。

2. 簡便法による定量

2. 1 用意すべき試薬

- (1) 0.001 M EDTA溶液
- (2) XO(キシノールオレンジ)キレート指示薬
- (3) 5 N 水酸化ナトリウム溶液

2. 2 操作(具体例)

前述した酢酸溶出法による鉛抽出液100mlに5 Nの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH5.5に調整する。(この場合、あらかじめXO指示薬を加えておくと、

溶液は黄色から赤紫色に変色するのでpHメータを使用しなくともpHの調整が可能)これにXO指示薬を数滴加え、EDTA標準液で滴定する。終点は赤紫からオレンジ色に変色する。EDTA消費量と鉛量との関係は次のとおり、

$$0.001 \text{ M EDTA } 1\text{ml} = 0.207 \text{ mg Pb } (\frac{1}{2} \times 2 \text{ ppm Pb})$$

2. 3 鉛定量に及ぼす共存元素の影響

施釉面、絵付面からは、鉛以外の他の構成成分も同時に溶出するので、本法においても共存金属による妨害の状況を検討する必要があった。

試験方法としては、鉛含有量1~10 ppmの4%酢酸溶液100mlに、共存すると考えられる金属を同量または、それ以上加え、その時の指示薬変色に要するEDTA標準液の消費量を個々の金属について調べた。

その結果は次のとおりである。

- | | |
|-----------------|---|
| (1) Mg (マグネシウム) | 約5倍以上共存しても妨害しない。 |
| (2) Na (ナトリウム) | 全く妨害しない。 |
| (3) K (カリウム) | ほとんど妨害しない。 |
| (4) Ca (カルシウム) | ほとんど妨害しない。 |
| (5) Si (シリコン) | ほとんど妨害しない。 |
| (6) Al (アルミニウム) | 測定不能(終点における変色が検知できない。これはpH5.5でAlとEDTAとが反応し、黄色→赤色を呈する) |
| (7) Fe (鉄) | 終点の変色を妨げる。(pH5.5でXO指示色が青紫色になり、当量点を越えても変色しない) |
| (8) Cd (カドミウム) | 1 ppm位の共存で約1割の正の誤差を与える。O-フェナントロリンを添加することにより、滴定可能となる。 |
| (9) Zn (亜鉛) | pH5~6でXO指示薬と反応し、同時に含量となって滴定される。O-フェナントロリンを過剰(1%溶液10ml)に加えるとカドミウムの場合よりも終点が明瞭になり、測定可能になる。 |
| (10) Cu (銅) | 亜鉛の場合と同様 |
| (11) Mn (マンガン) | pH5.5で黄色→褐色になり、終点の判別が不能 |

- | | |
|---------------|--|
| (12) Cr (クロム) | ほとんど妨害しない。 |
| (13) Sn (錫) | pH5.5における赤紫色がやや不明瞭であり、時間が経過すると(5~10分)赤色が黄色に変わるので、早く滴定しないと負の誤差を与える。 |

- | | |
|----------------|------------|
| (14) Co (コバルト) | ほとんど妨害しない。 |
| (15) Li (リチウム) | ほとんど妨害しない。 |

2. 4 簡便法における問題点と意義

- (1) 2. 3項で検討したもののうち(1)~(6)までは、主として基礎釉またはフリット成分でありこれらの成分は、すべて測定値にほとんど誤差を与えない(Alは例外であるが、これは酢酸処理ではあまり溶出してこない)。
- (2) 2. 3項で検討したもののうち、(7)以下は主として釉・絵具の着色に用いられる成分であり、この場合、錫を除いていずれも正の誤差を与える。
- (3) これら着色用金属類も、O-フェナントロリン、チオ硫酸ソーダ、シアン化カリ等を加えると、妨害作用はいんべいされ測定精度を高めることができるが、このうち、毒物の使用は現場管理用としては好ましくない。
- (4) これら正の誤差を与える成分は、その大半が有害金属に属しているので本法を管理用として用いる場合は、ある規準値以上のEDTA溶液を滴下しても変色しない時は、なんらかの釉・絵具成分が溶出していることを示すものであるから、一応不良品として判定して差しつかえない。この場合は、試験場などで精密試験をする必要がある。
- (5) 従って、本法は溶出鉛についての分析方法としては、分離操作を全く行わない関係上、精度的には若干おとるが、品質管理用としてはむしろ広範囲の有害金属全般のチェックができる利点もある。
- (6) このような見解に立つと、単に溶出性有害金属の溶出量を云々することとは別に、酸に対する安定度を再検討する必要がある。つまり、例えば、人体に有害な金属が溶出しなくとも(無鉛フリットを使用した場合、決して鉛は溶出ししないはずであるが)、もしも他の成分、たとえばソーダ、カリ等が溶出してくるようでは、その製品は鉛、カドミウムの基準値には合格していても、決して優秀な製品とは言えない。過去において、溶出液の中和に要する量、つまり水素イオン濃度の変化を滴定法で求めたり、pH値の変化から耐酸性の有無を検討した報告もあったが、これらの持つ意味も大きい。