

XAFSによる工業材料中六価クロムの定量分析

BL16B2

(株)東芝 研究開発センター 沖 充浩

電気・電子製品に含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州RoHS指令における規制対象物質の中で、六価クロムは唯一、価数による管理が求められており、その分析は容易ではない。化学分析法として、熱水やアルカリ溶液による抽出方法が代表的な方法とされているが、高精度な分析手法は確立されていない。そこで今回、XAFSを用いた六価クロム定量手法について検討し、工業材料中に含まれる六価クロム量の測定に適用した。六価クロム比率の異なる標準試料を数種類準備して、透過法による測定を行いCr-K XAFSスペクトルを取得した。バックグラウンドはVictoreen式により補正し、総クロム量に対する六価クロム比率とプレッジピーク強度の関係を調べたところ、比例関係にあることがわかった。この関係を用いて、プレッジピーク強度から六価クロム比率を定量することが可能であった。また、標準試料は蛍光収量法でも測定を行った。蛍光収量法により得られたスペクトルのバックグラウンドは、指数関数を用いた計算式により補正を行った。同様に、六価クロム比率とプレッジピーク強度の関係を求めたところ、透過法により得られたものとほぼ一致した。つまり、指数関数を用いてバックグラウンドを補正することにより、蛍光収量法においてもプレッジピーク強度から六価クロム比率を算出することが可能となった。実試料として、亜鉛めっきが施された鉄基板にイエロークロメート処理したものを準備した。この試料を蛍光収量法によりXAFS測定し、プレッジピーク強度から六価クロム比率を求めたところ、約29%となった。一方、化学分析により皮膜中の総クロム量を測定したところ15.6 mg/cm²であった。これらをかけ合わせるによりクロメート皮膜中に含まれる六価クロム量(約4.5 mg/cm²)を求めることが可能となった。

XAFSによる工業材料中六価クロムの定量分析

株式会社 東芝 研究開発センター 沖 充浩



東芝グループは、持続可能な
地球の未来に貢献します。

背景：欧州RoHS指令

RoHS*指令：電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令

使用制限6物質：鉛(Pb), 水銀(Hg), カドミウム(Cd), 六価クロム(Cr⁶⁺)
特定臭素系難燃剤(PBB, PBDE)

*Restriction on Hazardous Substances

六価クロム分析

- ・金属：熱水抽出・アルカリ抽出
- ・樹脂：アルカリ抽出

高精度な分析手法は
確立されていない

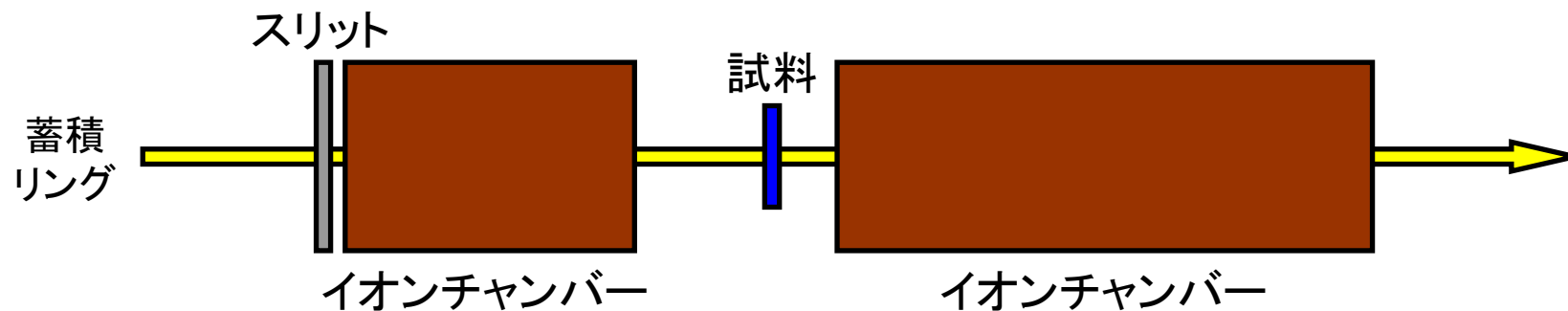


X線吸収微細構造(XAFS**)分析による**定量分析手法**を検討

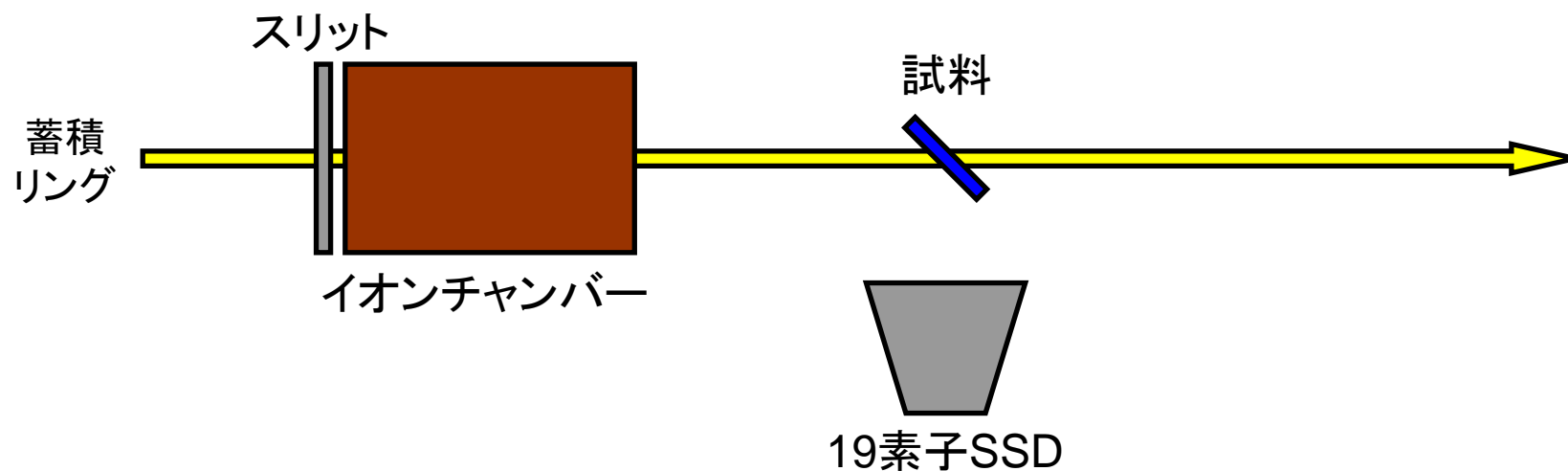
**X-ray Absorption Fine Structure

XAFS分析装置概略図(SPring-8 BL16B2)

透過法



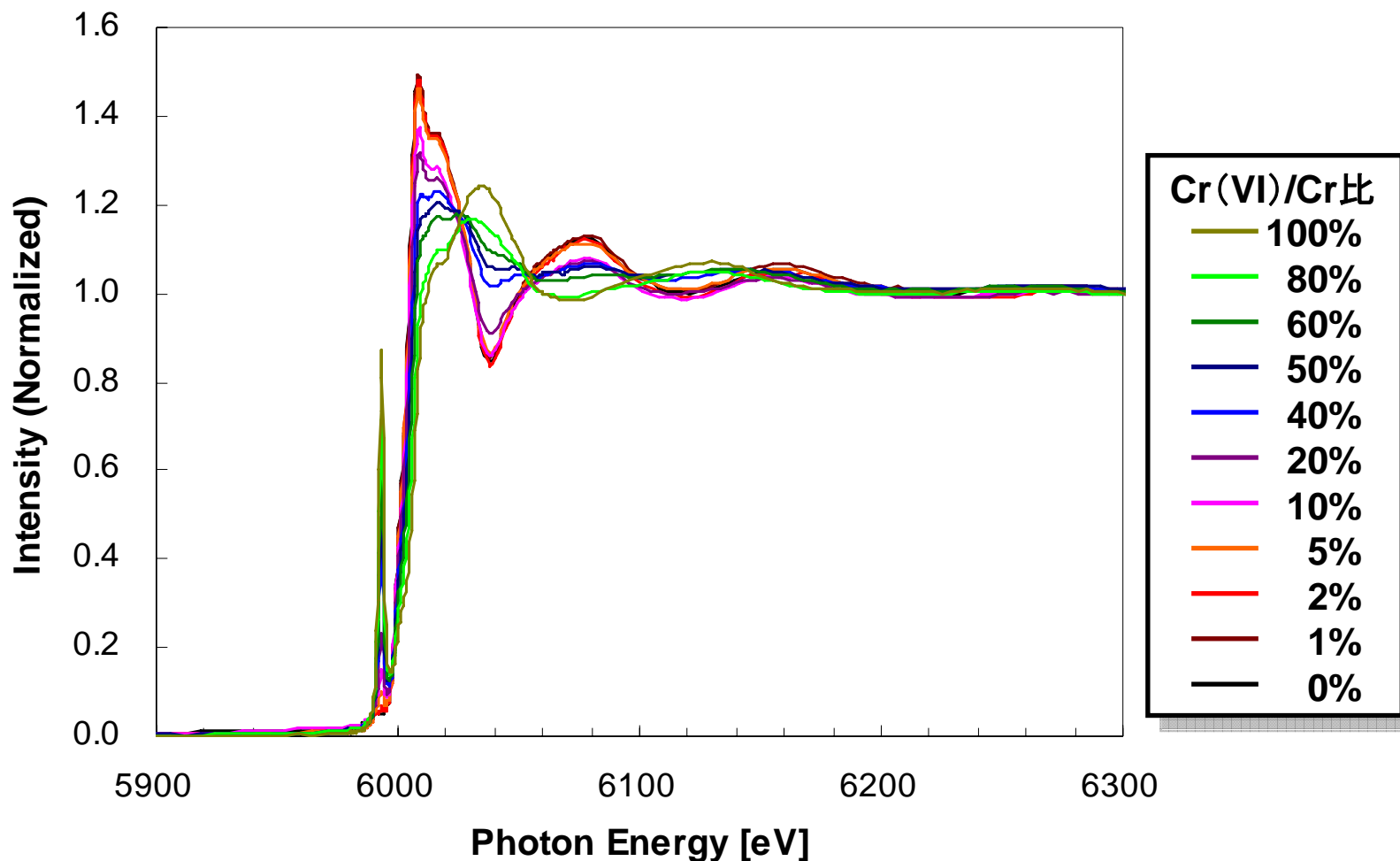
蛍光収量法



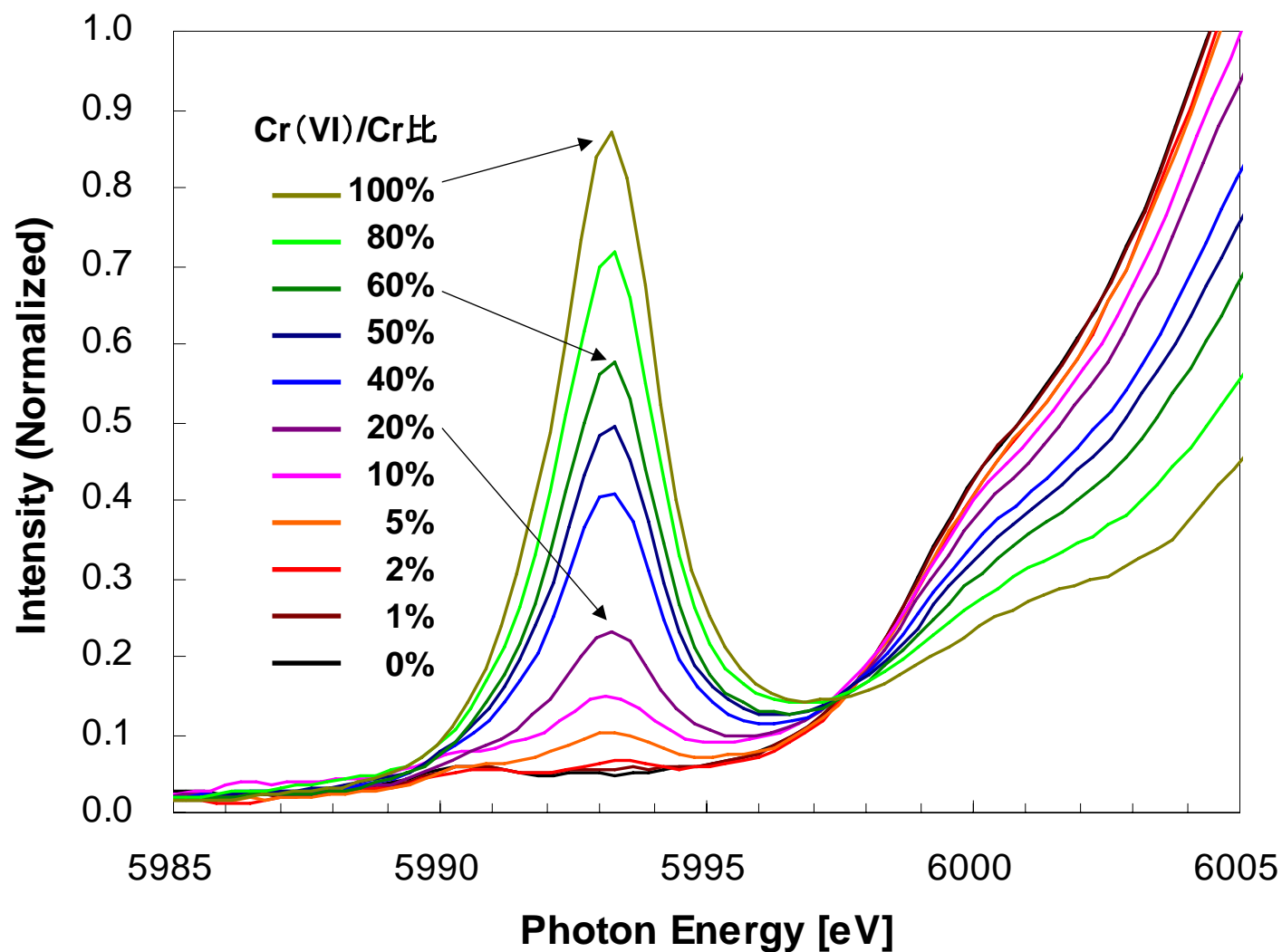
三価・六価クロム混合試料の測定

三価クロムおよび六価クロムを混合した試料を作製

Cr(VI)/Cr 比: 0, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100%



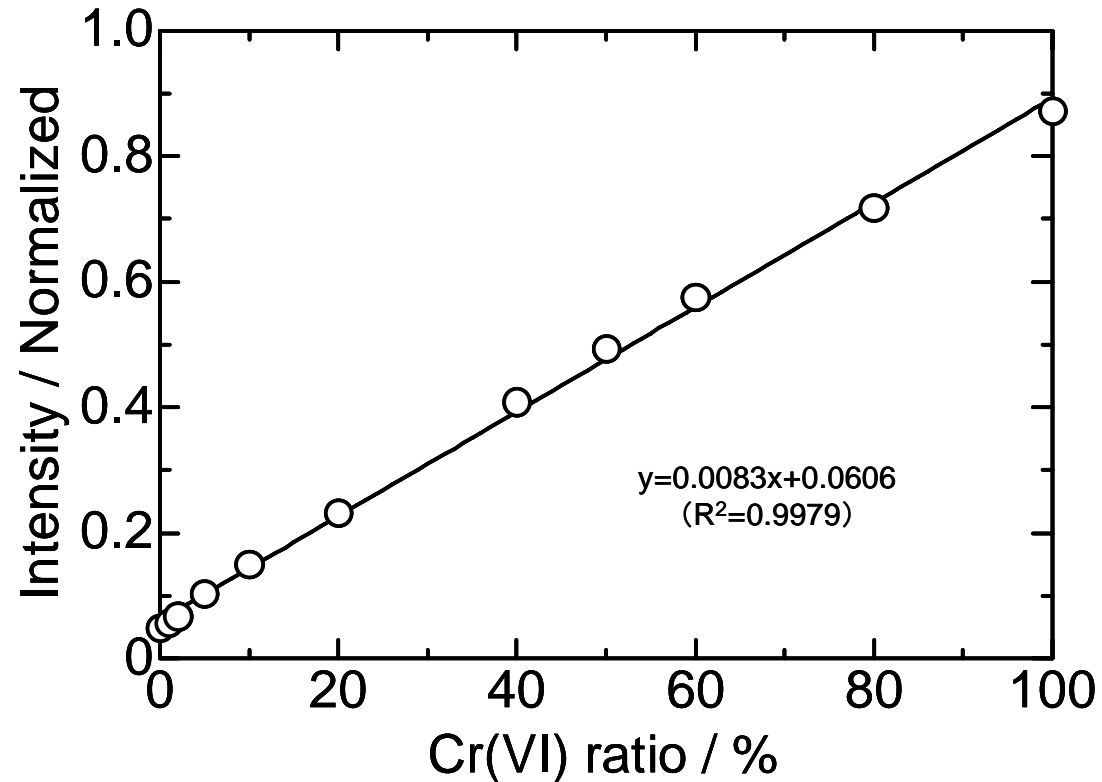
三価・六価クロム混合試料の測定(拡大図)



六価クロム比率が大きくなるとプレッジピーク強度も大きくなる

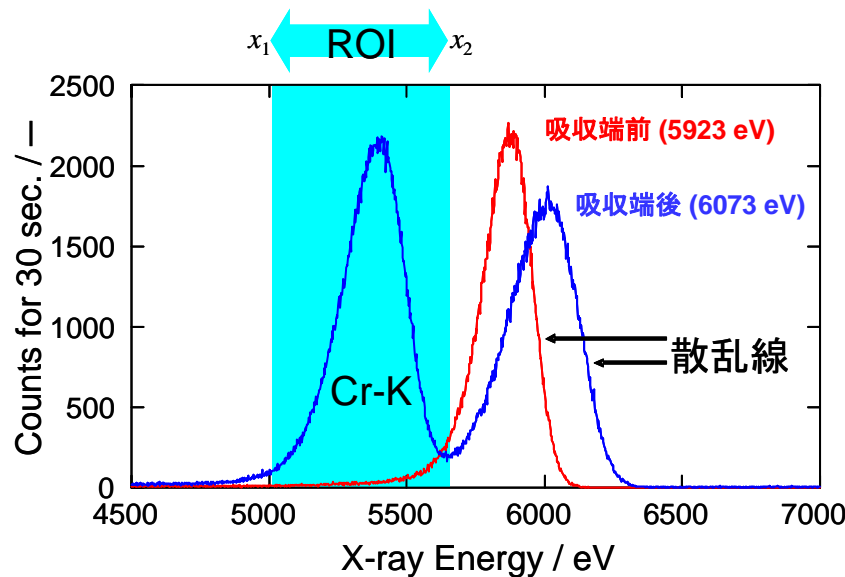
検量線(透過法)

プレッジピーク高さを六価クロム比に対してプロット



- ・六価クロム比率とプレッジピーク強度は ほぼ比例関係
- ・この関係を検量線としてプレッジピーク強度から六価クロム比率を定量可能

蛍光収量法におけるバックグラウンド補正方法の検討



Cr含有試料の蛍光X線スペクトル

散乱X線のピーク形状がガウス分布に従うとすると
重なり部分は次式で表すことができる
(E_I : 入射X線エネルギー)

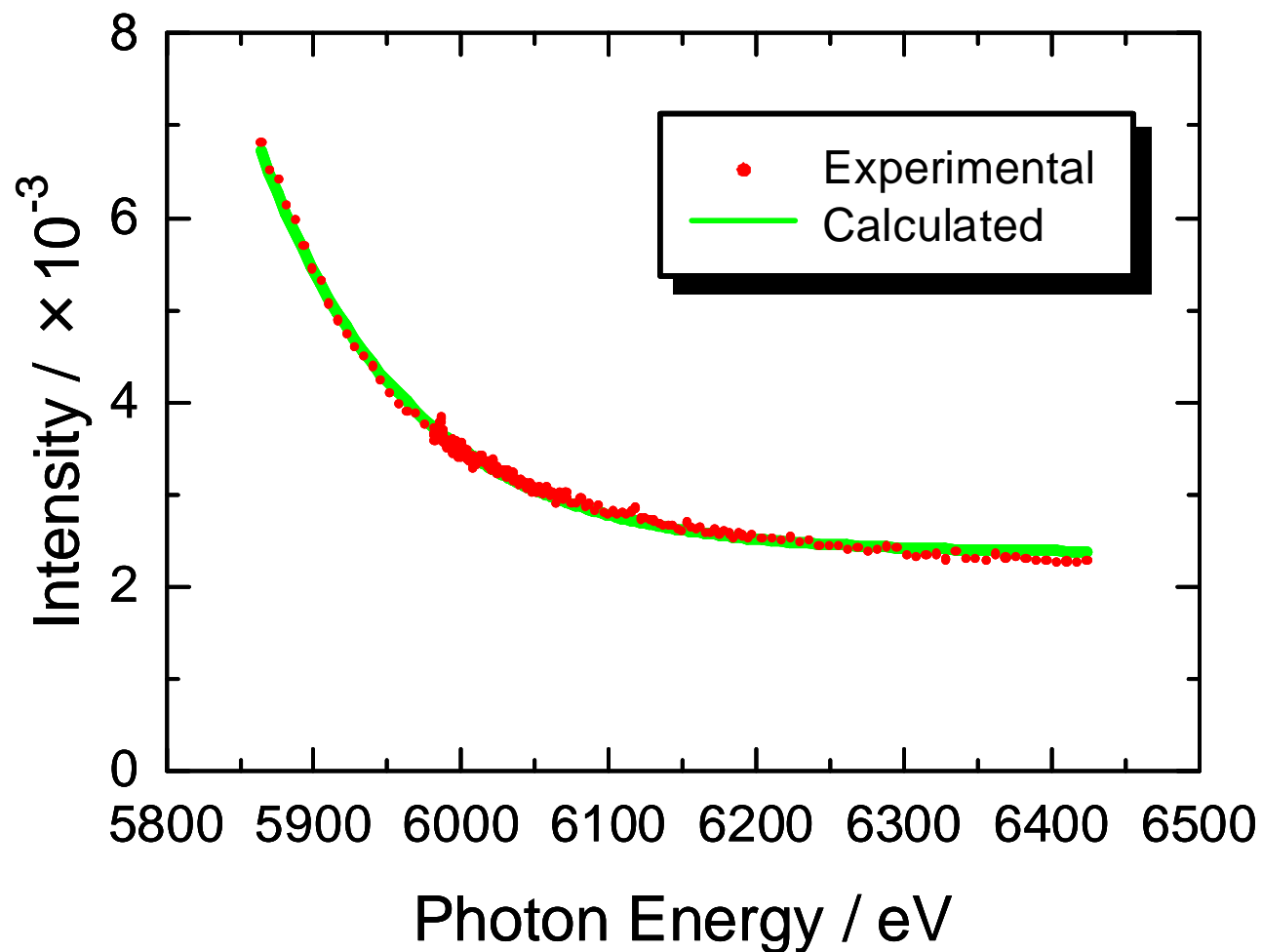
$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - E_I)^2}{2\sigma^2}\right\} dx$$

近似

$$f(E_I) = a + b \cdot \exp(cE_I^2 + dE_I + e)$$

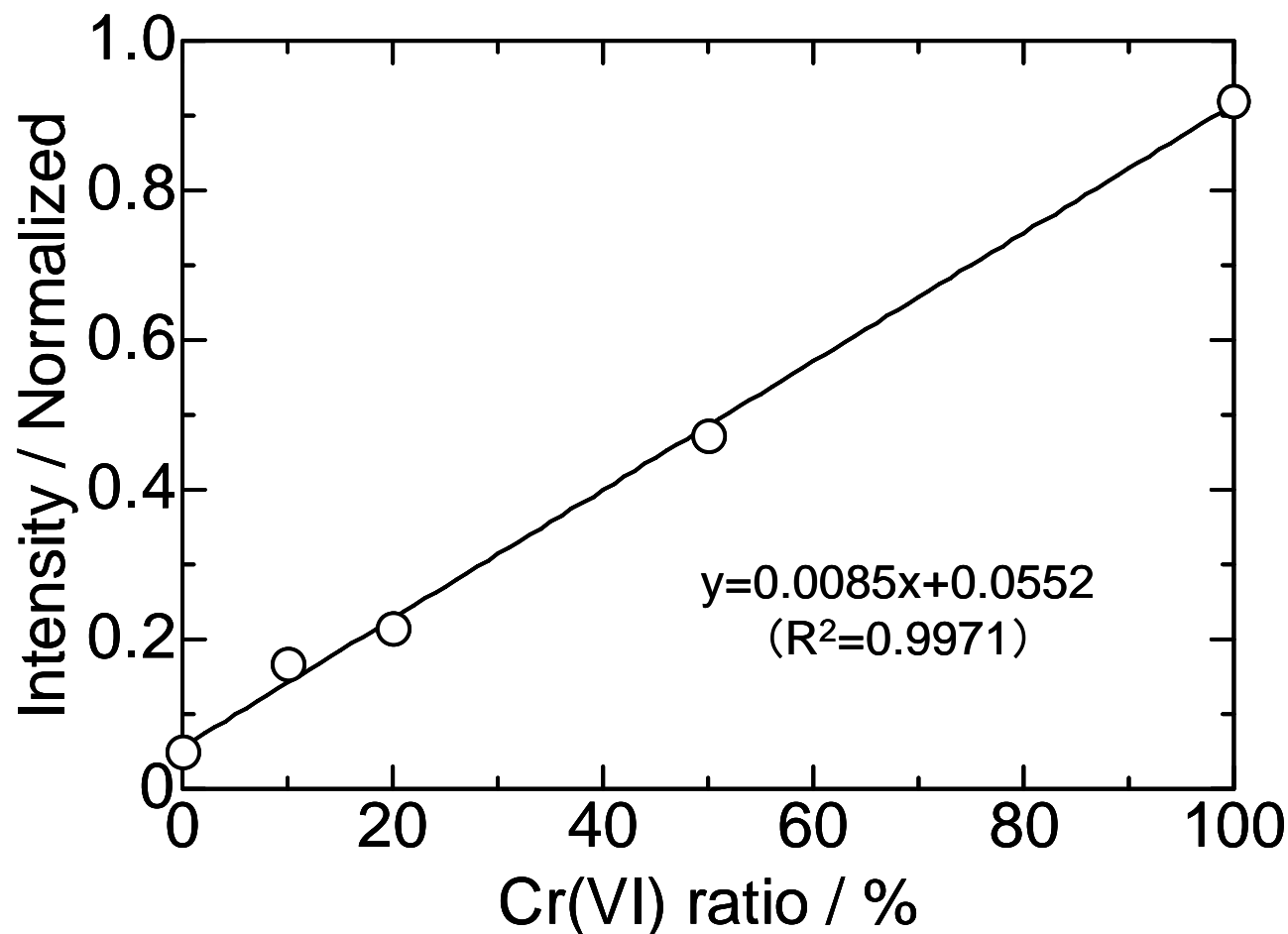
エッジジャンプ前の強度から
最小二乗法により 係数a~eを求める

ブランク試料での確認



測定結果と計算結果は非常に良く一致した

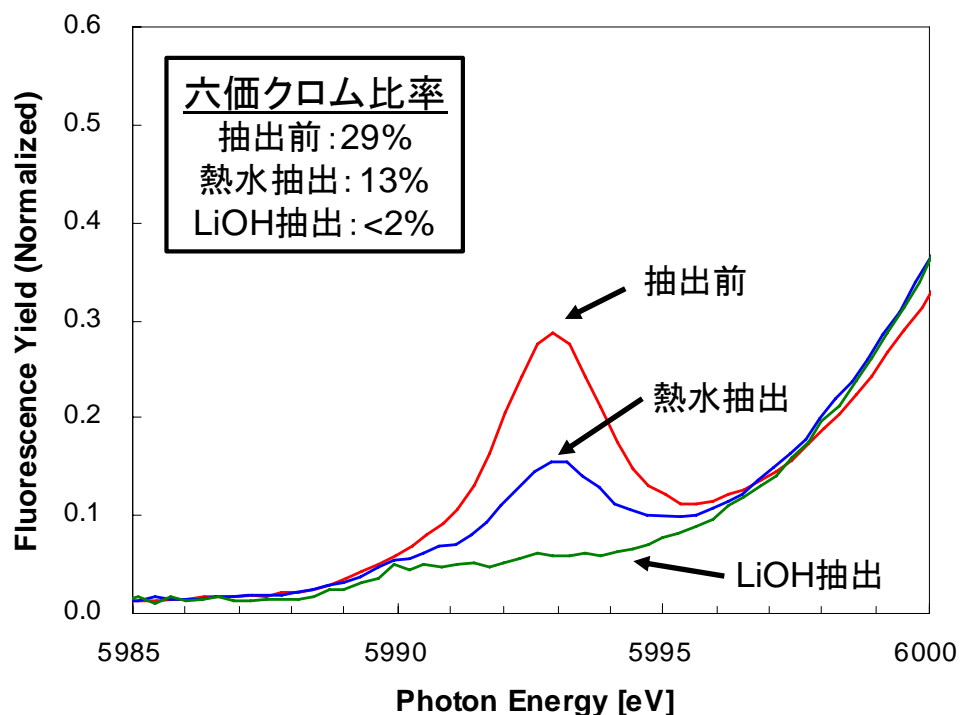
検量線(蛍光収量法)



透過法による検量線とほぼ一致
→ 蛍光収量法でも六価クロム比率を定量可能

実サンプルの測定

イエロークロメート処理鉄基板を測定



クロメート皮膜を酸により溶解し
ICP-AESにより総クロム量を測定

→ $15.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

クロメート皮膜中の六価クロム量

→ $15.6 \times 29\% = 4.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

化学分析における抽出率が算出可能に

熱水抽出による六価クロム抽出量

→ $2.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (抽出率: 58%)

LiOH抽出による六価クロム抽出量

→ $4.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (抽出率: 98%)

まとめ

XAFSを用いた六価クロム定量方法について検討を行った

- ・透過法による測定から 六価クロム比率とプレッジピーク強度はほぼ比例する
- ・蛍光収量法により得られたスペクトルのバックグラウンド補正式を提案
 - ブランク試料で実測値と非常によく一致することを確認
 - 六価クロム比率による検量線が透過法により作成したものと一致
- ・化学分析と組み合わせることによりクロメート皮膜中の六価クロム量の定量が可能になった
 - 化学分析における抽出率の評価が可能になった
 - 化学分析結果との相関を確認