

1.課題番号 2006A0144

2.課題名 亜鉛鍍金上の 3 価クロム化成皮膜中に含有する 6 価クロムの定性と定量

3.実験責任者所属機関及び氏名 株式会社三原産業 関川敏一

4.使用ビームライン BL19B2

5.実験結果

利用目的

RoHS 指令が 2006 年 7 月 1 日に施行された。その日より、6 価クロムを含む化成皮膜は使用が大きく制限される物質になる。6 価クロムから 3 価クロムによる化成皮膜処理に変更されつつあるが、6 価クロムレスの 3 価クロム化成皮膜処理に 6 価クロムが検出されるという報告がある。6 価クロム検出法として現在使用しているジフェニルカルバジド比色法と、今回実験を行なった蛍光 XANES 法での結果を比較することによって、ジフェニルカルバジド比色法の 6 価クロム定量値をよりの確に校正することができる。これにより、RoHS 指令に対応した製品チェックにジフェニルカルバジド比色法が効果的であることを確認する。

利用方法及び利用結果、得られた主なデータ

実験は、SPring-8 産業用ビームライン(BL19B2)の XAFS ステーションで行った。微量な 6 価クロムを測定するため 19 素子 SSD を使用した高感度蛍光 XAFS 法を用いた。サンプルは入射光に対して 45 度に配置し、19 素子 SSD は 90 度位置に設置し、また、最もサンプルに近い設定にした。統計ばらつきによる誤差を低減させるため XANES 部分は最大 50 秒/ポイントの積算を行った。測定エネルギー範囲は 5780eV~6390eV とした。

測定試料は、ワッシャーに亜鉛をめっきし、さらに 3 価クロム化成処理を施したものをを用いた。3 価クロム化成処理液には、6 価クロムを異なる濃度で故意に添加した。また、シリカ含有 3 価クロム化成処理においても 6 価クロムを添加した。なおジフェニルカルバジド比色法にて皮膜中の 6 価クロムの含有量はあらかじめ測定している。ジフェニルカルバジド比色法として、皮膜を温水に抽出したのちジフェニルカルバジドと反応させて吸光光度法により 6 価クロムの含有量を求めた。

得られたデータの一部を示す(図 1)。6 価クロムを添加していないサンプルでは 6 価クロム特有のピーク(5992eV)は検出されていないが、20mg/L の微量に添加したサンプルではピークが検出された。

ジフェニルカルバジド比色法と 6 価クロムピーク面積との相関関係を示す(図 2)。比較的良い相関関係があり、検量線を作成することが可能であると思われる。

また、シリカや他の物質が入っていても 6 価クロム特有のピークがみられることがわか

る(図 1)。

現状のサンプルを 45 度に配置で測定した場合、微量の 6 価クロムを検出するためには数 10 秒/ポイントの積算が必要であり測定に長時間かかる。板状のサンプルを準備し斜入射条件で短時間測定が可能かどうかをテストした。5 秒/ポイントの積算でも統計誤差の少ない滑らかなスペクトルが得られた(図 3)。

考 察

前回 (2005B)と今回の実験により、ジフェニルカルバジド比色法と蛍光 XANES 法の相関関係が判明しつつあり、検量線を作成することが可能であると思われる。今回は測定時間なるべく短時間になるように検出器を最も近づけて測定したため、19 素子 SSD の一部の素子にサンプルからの回折線が入ったことによると考えられるバックグラウンドの増加が見られた。次回は回折線の影響を避けるために検出器を遠ざけ、1 サンプルに長時間かけて測定することにより、バックグラウンドの少ないデータを得ることを計画している。同時に経時変化による 6 価クロムの含有量の変化も次回判明すると期待できる。

また今回、19 素子 SSD を使った斜入射条件での蛍光 XAFS により短時間測定が可能であることが判明したので、次回この条件を用いて 45 度配置では時間がかかりすぎて不可能であった EXAFS 測定を行い、3 価クロム化成処理皮膜の詳細な構造解析にトライしたい。

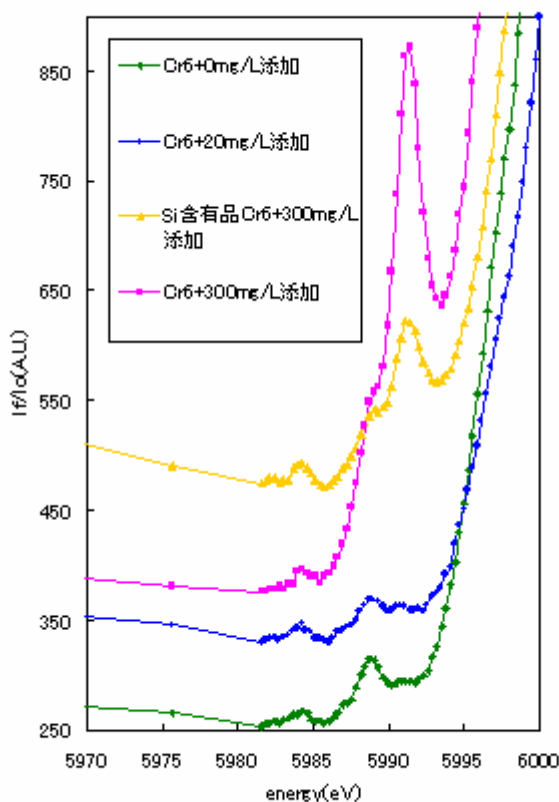


図1.XANESスペクトル

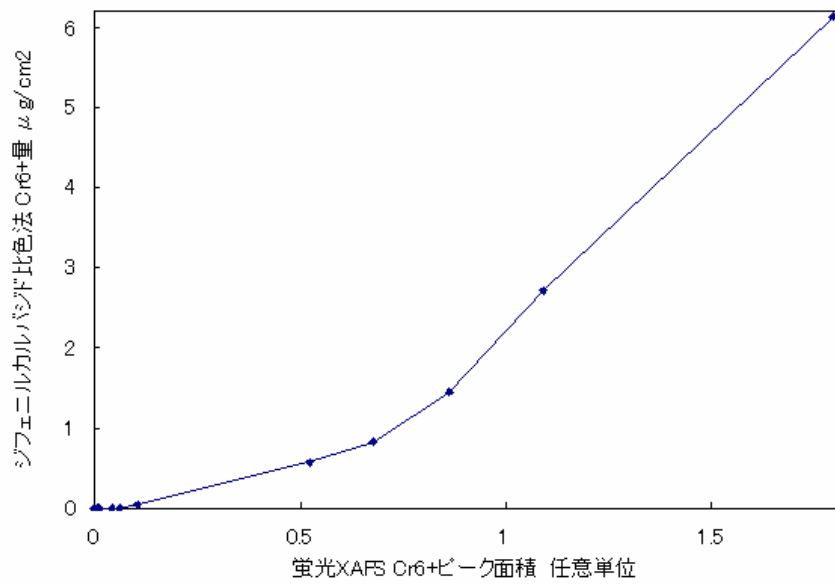


図2.シフェニルカルバジド比色法との比較

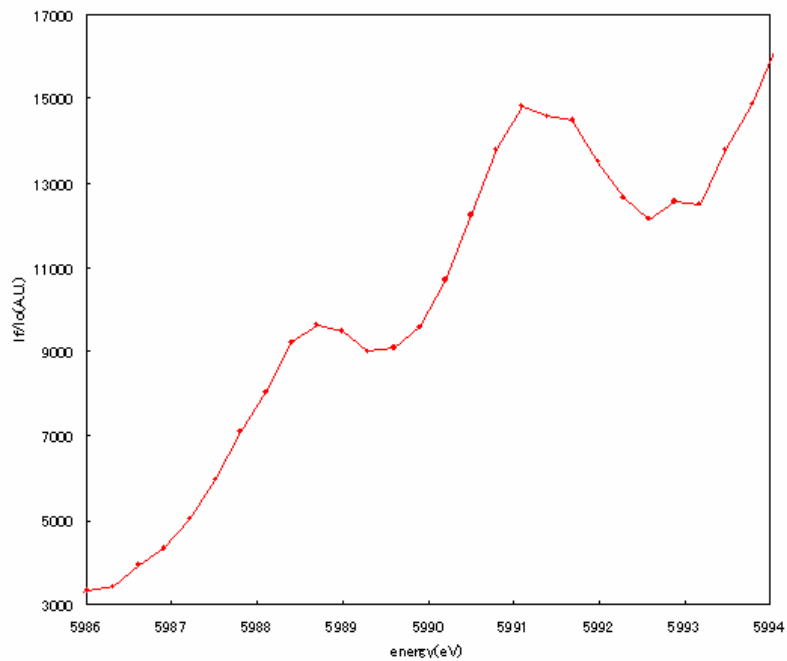


図3.斜入射条件XANESスペクトル