

六価クロム測定手法の検討

・実施課題番号 2007A0107

・使用ビームライン BL19B2

・実験責任者所属機関及び氏名

日本ビクター株式会社 生産技術本部 生産技術研究所 開発2グループ
望月恵子

要 旨

EU 指令をはじめとする電子・電気製品や梱包材に含有する有害化学物質の規制に伴う含有量の分析方法が*IEC で検討されているが、RoHS 規制物質のひとつである六価クロム (Cr⁶⁺) の測定に関しては、溶出試験を主としている公定法や簡易法での試験を行うにあたり、抽出条件や抽出溶液の種類によって結果が変動する。

そこで今回、溶出試験で懸念される問題を整理するために放射光による X 線吸収端近傍構造解析 (XANES) を行ない、部材に含まれる Cr⁶⁺の有無を溶出ではなく直接確認することを試みた。

今回の試料としては Cr⁶⁺含有が疑わしい市販の各種部材 (ねじ、鋼板、樹脂) について測定した。それぞれの溶出試験結果と比較したところ、XANES 測定では前処理無しで測定が可能で、溶出試験では得られない Cr⁶⁺含有に関する知見が得られ、抽出条件などに左右されずに有用な Cr⁶⁺含有情報が確認できることがわかった。(*IEC : International Electrotechnical Commission)

1 はじめに

EU の RoHS 指令を受けて、家電製品に含まれる特定化学物質 (Pb、Cd、Hg、Cr⁶⁺、PBB、PBDE) の含有規制が、2006 年 7 月から施行されている。

これら特定化学物質のうち Cr⁶⁺は特定の価数のみの規制であるため、その含有量測定方法が未だ不明確で、部品や材料の調達部門においても、受け入れ検査などでの簡易的な含有量把握に苦慮している状況が見受けられる。

現在、全 Cr の確認として蛍光 X 線分析 (XRF) を用い、その後、抽出方法を用いて定量分析されているが、対象部材ごとに抽出条件選定が難しい。また、Cr⁶⁺が処理された上層にコーティングが施されているものについては抽出が困難であるなど、検査担当者は疑問や不安を抱きながら臨んでいる状況である。

2 ねらい

RoHS 規制の内容を考慮すると、材料や部品から溶出する Cr⁶⁺についてのみではなく、その中に存在する全 Cr⁶⁺を対象としていることから、溶出

試験では以下のような懸案事項が考えられた。

- 材質上、全量抽出されない或いは全く抽出されない場合がある。
- 抽出時の条件や共存元素の影響で価数変動 (Cr⁶⁺⇌Cr³⁺) が起こる可能性がある。
- 六価非含有の表示がなされていても溶出するものについての検証が必要である。
- 熱水や温水に比べ、アルカリ溶液を用いるほうが抽出量を増やせるが、生産現場での溶出試験対応は難しい。
- 複合部品などでは測定部位が小さくて抽出測定量の確保が困難な場合がある。

そのため、部材の材質や大きさ、抽出条件による溶出の有無を気にすることの無い Cr⁶⁺検出方法を模索する必要があると考えた。

原理上 Cr⁶⁺が検出可能な XPS (X 線光電子分光法) について、過去に測定を試みた。金属表面処理において、Cr の深さ方向分析で処理層を確認出来たが、Cr³⁺と Cr⁶⁺のピーク分離が難しく価数判断は出来なかった。

そこで今回は、各種部材中の Cr⁶⁺の検出が可能であると言われている放射光を利用した XANES

測定¹⁾を用い上述の項目に重点をおいて各分析手法の検出能力について比較し有用性を検証した。

3 各種試験方法の概要

Cr⁶⁺の使用が一般的である部材のうち、ねじ、鋼板、樹脂において、以下の手法にてCr⁶⁺の含有確認を行った。

3.1 溶出(抽出)・ジフェニルカルバジド比色試験

従来から公定法に多くある、溶出によるCr⁶⁺含有量試験方法であるが、抽出溶液、加熱温度や時間などが各々のメソッドによってバリエーションがある。

試験片或いは部品をそのままか或いは粉碎し、規定量の溶液(水、アルカリ溶液など)に浸漬させ、一定時間加熱した後に溶液のみを分取し、溶出してきたCr⁶⁺に反応する発色試薬(ジフェニルカルバジド)を投入して分光光度計による540nmの吸収量から含有量を測定する。

3.2 滴下試験

主に鋼板の表面処理中のCr⁶⁺判定に用いる方法で、所定の溶液に発色試薬を含有した反応液を金属表面に滴下し、その液の呈色具合から含有の有無を確認する。

3.3 XANES

図1に示すようにCr⁶⁺が存在すると5993eVにピークが見られることから、このピークの有無及び曲線全体の形でCr⁶⁺の有無やその他の価数或いは化合物状態を評価する。

XANESには試料を透過させて検出する透過法と反射させる蛍光法とがあり、後者の場合、更に最表面の情報を取り入れるために低角入射させて測定する斜入射法がある。

4 測定結果と考察

各種分析手法による測定結果の一覧を表1にし、測定結果をもとに、部材ごとにXANESの有用性を考察する。

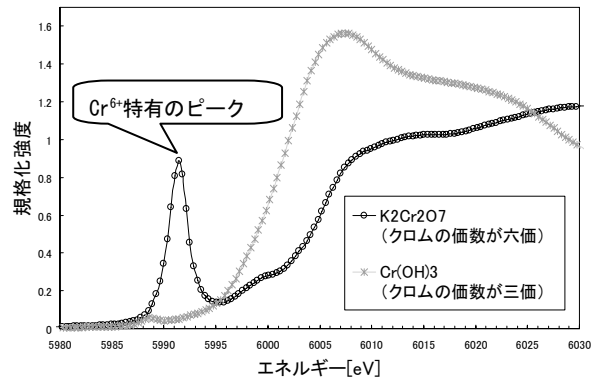


図1: Cr標準化合物のXANESデータ

4.1 ねじ

ねじでは抽出試験においてはアルカリ抽出が最も効率が高く、また、温水抽出と熱水抽出とでは熱水抽出のほうが低く出ることがわかった(図3)。

温水抽出試験でCr⁶⁺の溶出が明らかであった。

六価クロメート処理のねじ①では、XANESでもCr⁶⁺の存在が明確に確認できたが、三価クロメート処理と称されるねじ②、③であっても、溶出試験にてCr⁶⁺の存在が見られたものについては、抽出条件毎の結果によらず、XANESではCr⁶⁺を検出していた(図4左)。

このことから、三価クロメート処理ねじは、溶出の際に六価に変化したのではなく、もともとCr⁶⁺が存在していたので溶出試験にてCr⁶⁺が検出されたことが裏付けられた。「三価クロメート処理」と言われているねじであっても、クロメート処理中或いは何らかの作用でCr⁶⁺が残留してい

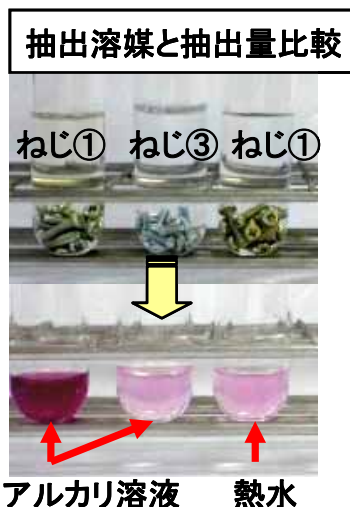


図2: ねじの溶出試験結果(溶媒変化)

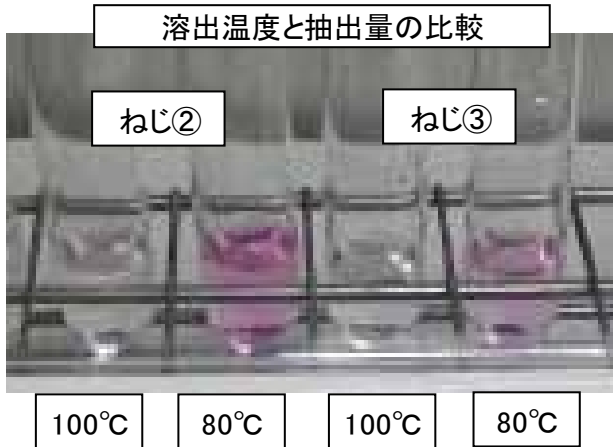


図3：ねじの溶出試験結果（温度変化）

る可能性があることが伺える。「三価」の表示であっても Cr^{6+} の存在を確認する必要があると言える。

ところで、一般に、より高温の方が溶出しやすいと考えられるが、熱水抽出のほうが溶出量の低下が見られたことに関しては、高温による価数の変化や他の成分の溶出による価数変化が推測され、抽出条件の選定に注意が必要であることを示唆したものといえる。

XANES で確実に部材中の Cr^{6+} が確認することは、より効率良く抽出する条件選定のための指標となるであろう。

4. 2 鋼板

鋼板は溶出試験での検出が難しく、滴下法にて

かろうじてわかるものもあったが、それでも発色状態が悪く表面処理由来のものか断定し難かった。一方 XANES では 1° の斜入射蛍光法にて鋼板 B の表面処理層から Cr^{3+} 及び Cr^{6+} を検出した（図 4 中央）。斜入射することでより表面層の情報を得られたと言える。XANES は表面検出能力が高いと推察できる。

鋼板は滴下試験においては発色確認が困難だったり、溶出試験では殆ど検出されないことから、XANES による確認が非常に有効と言える。

4. 3 樹脂

樹脂はアルカリ抽出以外では Cr^{6+} の検出ができなかったが、XANES では前加工することなく測定して Cr^{6+} の有無を容易に確認でき、ピーク全体の形状からクロム酸鉛であることまで推測できた（図 4 右）。

XANES はスペクトル全体の形状を捉えることで、樹脂全般に関して、 Cr^{6+} の存在確認や Cr の化合物状態の分析に非常に有効な手段であると言える。

5 まとめと今後の方向

今まで抽出による化学変化や未抽出などの不安と疑問を抱きながらの六価クロム測定であったが、Cr の状態を捉える手段として放射光による XANES 測定での直接分析の有用性を明らかにした。

表1：各種分析手法による、部材中六価クロム測定結果比較 一覧

部材	クロムに関する情報	溶出試験			滴下試験	XANES
		熱水抽出	温水抽出	アルカリ抽出		
ねじ ①	六価クロメート	-	1.5ppm	2ppm以上	発色判定不可	Cr^{6+}
ねじ ②	三価クロメート	-	1.5ppm	2ppm	薄く発色	Cr^{3+} と僅かに Cr^{6+}
ねじ ③	三価クロメート	発色なし	0.07ppm	-	-	Cr^{3+} と僅かに Cr^{6+}
鋼板 A	表面処理無し	-	-	-	発色なし	金属クロム
鋼板 B	六価クロメート	発色なし	発色なし	-	薄く発色の 疑い!	Cr^{3+} と僅かに Cr^{6+}
樹脂 A	XRFでCr検出	-	発色なし	2ppm以上	発色なし	クロム酸鉛

注1) は六価クロム含有を確認できたもの。 - は未測定のもの。

注2) 熱水抽出(95℃～沸騰)はねじについてはEN15205、鋼板についてはISO3613:2000(E)を用いた。

注3) 温水抽出(80℃)は松下法を用い、アルカリ抽出は抽出にEPA3060A準拠で行った。

注4) 滴下試験はIEC62321に準拠した。

XANES 測定によって Cr の化合物状態が確認できるので、溶出試験条件検討による簡便化や各種溶液による抽出条件の見直しなどを行なう際のバックデータとしても利用していきたい。

また、他の機器分析手法での簡易分析方法も検討していきたい。

参考文献

- 1) 野村他 ; 日本分析化学会第 54 年会講演要旨集, p 158 (2005)

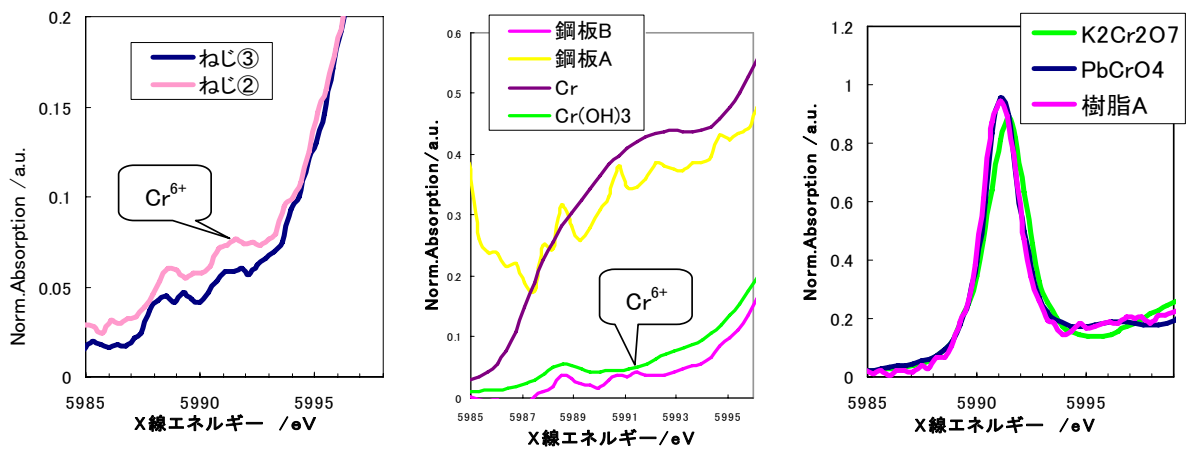


図4 各種部材のXANES測定結果