

先端分析技術を用いた六価クロムの定量分析法

Method for Quantitative Analysis of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coating on Metals Using Advanced Analysis Technology

沖 充浩 盛本 さやか 吉木 昌彦

■ OKI Mitsuhiro

■ MORIMOTO Sayaka

■ YOSHIKI Masahiko

EU (欧州連合) によるRoHS指令 (有害物質使用制限指令) により、特定有害6物質の製品への使用が厳しく制限され、製品を構成する部品に含まれる化学物質の管理が非常に重要となっている。なかでも六価クロム (Cr (VI)) 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。Cr (VI) の分析法として、熱水による抽出が代表的な方法とされているが、高精度な分析法は確立されていない。

そこで東芝は、金属材料表面のクロメート皮膜に含まれるCr (VI) の分析技術として、X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 分析による非破壊の定量分析法を確立した。また、化学分析法として水酸化リチウム (LiOH) 水溶液を用いた抽出法を開発し、従来法よりも高い回収率を実現するCr (VI) の分析法を確立した。

The Restriction of Hazardous Substances (RoHS) Directive of the European Union severely restricts the use of six hazardous substances in electrical and electronic products. The management of chemical substances present in such products has therefore become an issue of vital importance for manufacturers. In the case of chromium (Cr), the RoHS Directive focuses only on its management in the hexavalent oxidation state. However, the analysis of hexavalent Cr is difficult because an analysis technology is required with higher accuracy than the conventional extraction method using boiling water.

To solve this issue, Toshiba has developed a new method for the quantitative analysis of hexavalent Cr in electrical and electronic products utilizing an advanced analysis technology called the X-ray absorption fine structure (XAFS) method. We have also developed a new extraction method using lithium hydroxide (LiOH) solution, which can extract hexavalent Cr with a high extraction rate from chromate conversion coating samples on metals without valence change.

1 まえがき

環境問題に対する意識の高まりとともに、電気・電子製品も環境に配慮した製品づくりが求められている。EUでは2006年7月に、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関するRoHS指令が施行された⁽¹⁾。これにより、製品を構成する材料や部品に含まれる化学物質の管理が非常に重要となっている。RoHS指令対象の6物質の中でも、クロム (Cr) は価数により毒性が異なるため、六価クロム (Cr (VI)) は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。

Cr (VI) は、金属材料の防錆 (ほうせい) 処理皮膜であるクロメート皮膜や顔料などに使用されてきた物質である。Cr (VI) の分析法として、熱水やアルカリ水溶液により抽出する方法が代表的な方法であるが、高精度な分析法は確立されていない。IEC (国際電気標準会議) から発行されているRoHS指令に対応した分析法の国際規格であるIEC 62321においても、Cr (VI) に関する分析法は、信頼性に課題があり、参考情報 (Annex B (informative)) 扱いとなっている⁽²⁾。

一方、非破壊でCrの化学状態を測定する方法としてX線吸収微細構造 (XAFS) 分析が提案されている⁽³⁾。CrのK^(注1)吸収端XAFSスペクトルでは、Cr (VI) を含む試料を測定する

と、鋭いプレッジピークが観測され、このピークの有無を確認することで、Cr (VI) の有無を判定することができる。

東芝は、このXAFS分析法を用いて、工業材料中に含まれるCr (VI) を定量する方法を確立した。この方法を、クロメート皮膜中のCr (VI) 分析に適用し、その有効性を確認した。また同時に、クロメート皮膜中のCr (VI) を価数の変化なく、かつ十分に抽出できる化学分析法として、水酸化リチウム (LiOH) 水溶液を用いた抽出法を開発した。そして、これら二つの方法に相関が見られたことから、信頼性の高いCr (VI) の定量分析法であることを確認した。ここでは、その概要と特長について述べる。

2 XAFSによるCr (VI) の定量⁽⁴⁾

XAFS測定は、大型放射光施設SPring-8の専用ビームラインBL16B2 (サンビームBM) を使用して行った。XAFS測定装置の概要を図1に示す。

周長1,436 mの電子蓄積リングからのX線は、シリコン (Si) 面方位のSi (111) 二結晶分光器で単色化され、下流のロジウ

(注1) 原子核を取り巻く電子軌道の電子殻のうち、エネルギー準位がもっとも低いK殻。

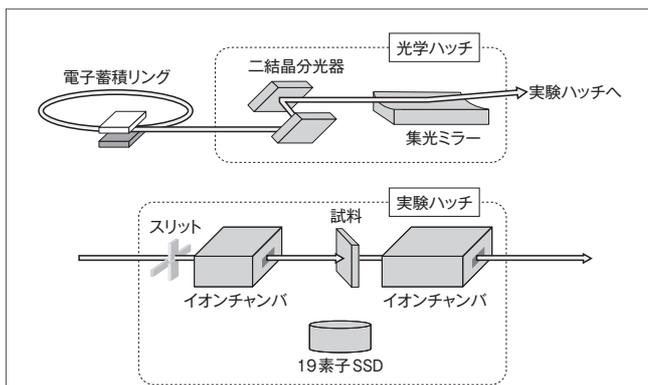


図1. XAFS測定装置の概要 — 光学ハッチで特定のエネルギーのX線を取り出し、実験ハッチ内に設置した試料に照射する。

Outline of XAFS measurement system

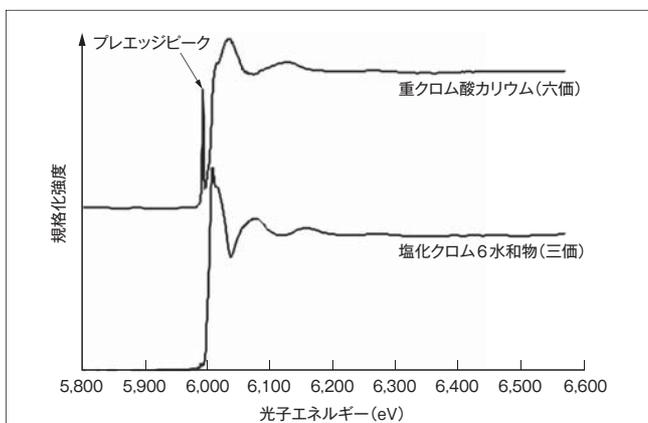


図2. 標準試料におけるCrのK吸収端XAFSスペクトル — CrのK吸収端XAFSスペクトルでは、Cr(VI)の場合、5,992 eV付近に鋭いプレッジピークが観測される。

Cr K-edge XAFS spectra of Cr standard samples

ムコートされたミラーにより集光されて実験ハッチ内に入射される。入射X線強度は、試料前に設置されたイオンチャンバにより計測した。標準試料の測定では、試料後方に設置されたイオンチャンバで試料を透過してきたX線強度を計測し、吸光度を算出した。実サンプルの測定では、入射X線が試料を透過しないため、試料のX線吸収量に比例して放出される蛍光X線を19素子ゲルマニウム半導体検出器(SSD)により測定した。

標準試料として、塩化クロム6水和物(三価)及び重クロム酸カリウム(六価)を準備して、CrのK吸収端XAFSスペクトルを取得した(図2)。

図2に示すように、Cr(VI)の場合、5,992 eV付近に鋭いプレッジピークが観測される。このピーク強度を用いて、Cr(VI)量を定量する方法について検討を行った。2種類の標準試料を混合して、Cr(VI)の比率を変えた試料を作製し、XAFSスペクトルを取得した(図3)。

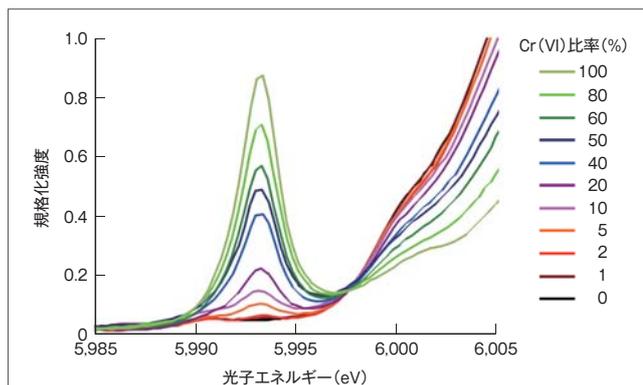


図3. 混合標準試料におけるCrのプレッジピーク付近のK吸収端XAFSスペクトル — 試料に含まれるCr(VI)比率の増加に伴い、プレッジピーク強度も増大する。

Cr K-edge XAFS spectra of mixed standard samples

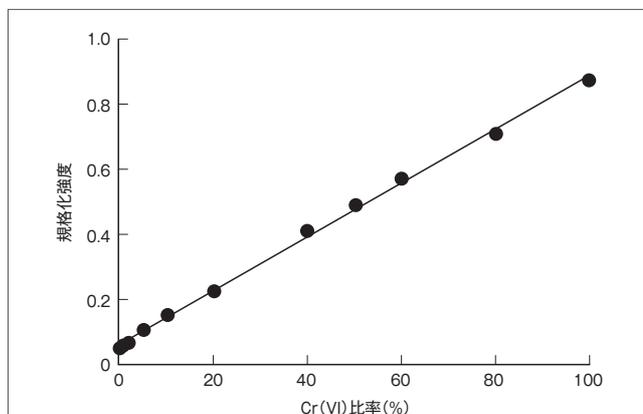


図4. Cr(VI)比率とプレッジピーク強度の関係 — Cr(VI)比率とプレッジピーク強度は、ほぼ比例関係にある。

Relationship between pre-edge peak intensity and hexavalent Cr ratio

Cr(VI)比率の増加に伴い、プレッジピーク強度も増加することが確認された。総Cr量に対するCr(VI)比率とプレッジピーク強度の関係をプロットした結果を図4に示す。

このように、Cr(VI)比率とプレッジピーク強度はほぼ比例関係にあることがわかった。すなわち、この関係を用いて、CrのK吸収端XAFSスペクトルにおけるプレッジピーク強度から、Cr(VI)比率を定量できることがわかった。試料に含まれる総Cr量を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)などにより測定し、XAFS分析により求めたCr(VI)比率と掛け合わせることで、Cr(VI)の絶対量を算出することができる。

3 実サンプルの測定

Crを含有する実サンプルとして、2種類のサンプルを用意し

た。どちらも鉄基板の上に約7~8 μmの厚さの亜鉛めっきを施し、更に一つには六価のクロメート処理を、もう一つには三価のクロメート処理を行った。どちらのサンプルも2 cm角に切断した後に、測定を行った。これらのサンプルについて、CrのK吸収端XAFSスペクトルを取得して、クロメート皮膜中に含まれるCr(VI)の定量を行った。また、化学分析も併せて行い、定量結果との相関を確認するとともに、化学分析法の妥当性を検証した。

3.1 XAFS分析

2種類のサンプルについてXAFS測定を行った結果を、図5に示す。六価のクロメート処理サンプルについては、5,992 eV付近にプレエッジピークが確認され、Cr(VI)が含まれていることがわかる。このプレエッジピーク強度から、図4に示した関係を用いて、Cr(VI)比率を算出したところ、クロメート皮膜中の総Cr量に対するCr(VI)の比率は29%となった。一方、三価のクロメート処理サンプルのスペクトルには、プレエッジピークは検出されず、皮膜中にはCr(VI)は含まれていないことが確認された。

次に、六価のクロメート処理サンプルについて、クロメート皮膜中の総Cr量を求めるために、ICP-OESによる分析を行った。サンプル表面のクロメート皮膜を、塩酸と硝酸の混酸を用いて溶解し、その溶液をICP-OESにより測定し、溶解した総Cr量を算出した。その結果、クロメート皮膜中に含まれる総Cr量は、15.6 μg/cm²となった。この値に、XAFS分析から求めたCr(VI)比率(29%)を掛け合わせることで、クロメート皮膜中のCr(VI)の絶対量を求めることができ、その値は4.5 μg/cm²となった。

3.2 熱水及びLiOH抽出による化学分析

2種類のサンプルについて、熱水及びアルカリ水溶液抽出に

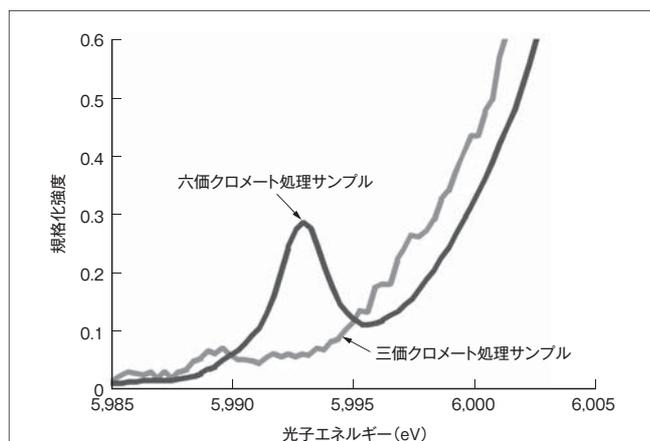


図5. クロメート処理サンプルにおけるCrのK吸収端XAFSスペクトル—六価クロメート処理サンプルではプレエッジピークが確認されるのに対し、三価クロメート処理サンプルでは確認されず、六価クロムが含まれていないことがわかる。

Cr K-edge XAFS spectra of chromate conversion coating samples

よる化学分析を行った。

熱水抽出法は、IEC 62321の参考情報Bに準拠して行った。ピーカに純水を入れてホットプレート上で加熱し、沸騰して10分経過した後にサンプルを浸漬(しんせき)し、10分間抽出を行った。抽出液は25 mLのメスフラスコに回収して、サンプルやピーカを純水により3回洗浄し、洗浄液もメスフラスコに回収した。

抽出液に含まれるCr(VI)は、ジフェニルカルバジド吸光度法を用いて定量した。この方法は、ジフェニルカルバジドがCr(VI)に対して赤紫色の錯体を形成することを利用して、吸光度計によりCr(VI)量を測定する。抽出液に、25%硫酸を1 mL添加して溶液を酸性にした後、ジフェニルカルバジド溶液を0.25 mL加え、純水で25 mLに定容した。ジフェニルカルバジドの呈色反応が安定するまで十分に放置した後、吸光度計により波長540 nmでの吸光度を測定し、Cr(VI)量を定量した。

一方、アルカリ溶液による抽出では、下地の亜鉛めっき層及び鉄基板との反応がいちばん穏やかであったLiOH水溶液を抽出溶媒として選択した。ホットプレート上で0.25 mol/LのLiOH水溶液を50℃まで加熱した後、サンプルを入れて6分間抽出を行った。熱水抽出法と同様に、抽出液と洗浄液をメスフラスコに回収し、硫酸及びジフェニルカルバジド溶液を添加して呈色させ、吸光度計によりCr(VI)量を定量した。

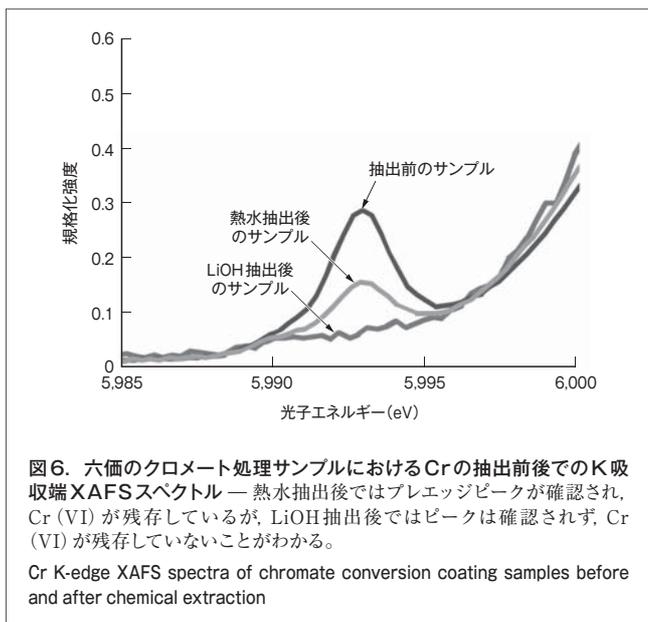
三価及び六価のクロメート処理サンプルの化学分析結果を表1に示す。三価のクロメート処理サンプルについては、熱水及びLiOH水溶液どちらの抽出においても、Cr(VI)は検出されなかった。このことは、XAFS分析の結果とも一致しており、また、抽出操作において三価から六価への価数の変化が起こっていないことも確認できた。一方、六価のクロメート処理サンプルについては、熱水及びLiOH水溶液どちらの抽出においてもCr(VI)が検出されたが、熱水よりもLiOH水溶液を用いて抽出を行ったほうが、より多くのCr(VI)が検出された。このことから、熱水抽出ではクロメート皮膜中のCr(VI)が完全には抽出されていないことが示唆された。

次に、抽出後のサンプルについて、XAFS分析を行い、サンプル上にCr(VI)が残存していないかを確認した。抽出前と抽出後のサンプルについて、XAFSスペクトルを取得した結果

表1. クロメート処理サンプルの熱水及びLiOH水溶液によるCr(VI)抽出量

Results of extraction of hexavalent Cr from chromate conversion coating samples using boiling water and LiOH

サンプル	Cr(VI)抽出量 (μg/cm ²)	
	熱水抽出	LiOH抽出
三価クロメート処理サンプル	0.01未満	0.01未満
六価クロメート処理サンプル	2.6	4.4



を図6に示す。

図6から、熱水抽出後のサンプルのスペクトルでは、プレエッジピークが確認され、基板上にCr(VI)が残存していることがわかった。一方、LiOH水溶液による抽出後のサンプルのスペクトルには、プレエッジピークが確認されず、Cr(VI)が十分に抽出されていることがわかった。またこのことは、XAFS分析及びICP-OES分析により求めたクロメート皮膜中のCr(VI)の絶対量(4.5 μg/cm²)が、LiOH水溶液により抽出されたCr(VI)量(4.4 μg/cm²)とほぼ一致していることから裏づけられた。XAFS分析及びICP-OES分析により求めたクロメート皮膜中のCr(VI)の絶対量から、熱水抽出における抽出率を計算すると、今回作製したサンプルでは約58%であった。以上のことから、クロメート皮膜中のCr(VI)を抽出する溶媒として、熱水よりもLiOH水溶液を用いることで、より信頼性の高い測定結果が得られると考えられる。

4 あとがき

EUによるRoHS指令の対象物質であるCr(VI)に関して、XAFS分析により試料に含まれるCr(VI)の比率を定量する方法を確立した。また、ICP-OES分析による総Cr量の定量結果と掛け合わせることで、Cr(VI)の絶対量を算出することが可能になった。この方法を、クロメート皮膜中のCr(VI)分析に適用することで、化学分析における抽出率の評価を可能にした。

クロメート皮膜中のCr(VI)の分析において、一般的に用いられている熱水抽出法は、今回作製したサンプルでは、抽出率が約58%であることが確認された。これに対して、LiOH水溶液を用いたアルカリ抽出法を開発し、クロメート皮膜中のCr(VI)をより高い回収率で抽出できる方法を確立した。

開発した高精度な分析法を用いて、製品を構成する部品や部材の検査を行うことで、EUによるRoHS指令などの環境規制に対応できる。今後も、適切な分析法を開発して、製品に含まれる化学物質の管理を行っていく。

文献

- (1) EUR-Lex-32002L0095: Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.
- (2) IEC 62321 Ed. 1.0: 2008-12. Electrotechnical products-Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).
- (3) Nomura, K. et al. Nondestructive Measurement of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coatings Using X-ray Absorption Near Edge Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2006, p.L304-L306.
- (4) Oki, M. et al. Application of X-ray Absorption Fine Structure Method for the Quantitative Analysis of Hexavalent Chromium in Chromate Conversion Coating and Plastic. *Applied Spectroscopy*. **68**, 4, 2014, p.406-412.



沖 充浩 OKI Mitsuhiro

研究開発センター 機能材料ラボラトリー研究主務。
環境有害物質の分析技術の開発に従事。日本分析化学会会員。
Functional Materials Lab.



盛本 さやか MORIMOTO Sayaka

研究開発センター 機能材料ラボラトリー。
環境有害物質の分析技術の開発に従事。日本分析化学会会員。
Functional Materials Lab.



吉木 昌彦 YOSHIKI Masahiko

研究開発センター LSI基盤技術ラボラトリー主任研究員。
材料、デバイスの表面分析及び放射光を用いた硬X線光電子分光、X線吸収分光の応用に従事。応用物理学会会員。
Advanced LSI Technology Lab.