

## 樹脂中のクロムの XAFS 解析

実験課題番号：2007A0106

実験責任者：立部 哲也（株式会社 東芝 研究開発センター）

共同研究者：竹村 モモ子、沖 充浩、吉木 昌彦、竹中 みゆき

（株式会社 東芝 研究開発センター）

使用ビームライン：BL19B2

### 1) 緒言

EU(欧州連合)における特定有害物質 6 成分 (Pb, Hg, Cd, 6 価 Cr, PBB, PBDE) の使用制限 (RoHS) 指令が、2006 年 7 月より施行している。それに伴い様々な測定法が議論されているが、6 価クロムについては正式な分析法が決定していない。東芝では、2005 年下期に SPring-8 の産業界専用ビームライン BL16B2 にてクロメート処理鋼板を各種溶媒にて抽出した試料を測定し、抽出前後の 6 価クロムの把握に有力な情報を得ることができた。その測定の応用として、表示タグやインクなどの顔料中に使用している樹脂中の 6 価クロムに着目した。今回、IEC(国際電気標準会議)の作業グループ活動の一環として、アルカリ抽出にて処理した樹脂中クロムの残存量と化学状態を XAFS により調査した。

### 2) 実験

試料は、クロム酸鉛 ( $\text{PbCrO}_4$ ) を練り込んだ PVC (polyvinyl chloride) 樹脂および EVA/PE (Ethylene Vinyl Acetate/Polyethylene) 樹脂を冷凍粉碎した後、アルカリ溶液に入れ、90~95℃にて攪拌しながら6時間および16時間処理した試料を用いた。また、Cr価数のリファレンスとして  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (99.999%) 粉末、 $\text{PbCrO}_4$  (99%) および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (99.9%) 粉末の測定を行った。樹脂試料およびリファレンス試料は、シーラー用 (ナイロン) に密封して測定した。ビームライン BL19B2 において、室温で 19 素子 SSD を用いた蛍光収量法測定を行った。

### 3) 実験結果および考察

Fig.1 と Fig.2 に抽出前後の XANES 測定例 (縦軸が 19 素子 SSD 検出強度表示) を示した。縦軸は SSD1 素子あたりの強度 (cps) に換算しているが、蛍光収量を入射 X 線強度で規格化した値であり吸収スペクトルを示している。

Fig.1 で 6100eV 付近の吸収スペクトル強度が抽出前後で顕著に減少しているが、6 価クロムに特徴的なプレッジピークの相対強度があまり変化していないことから、PVC 樹脂では樹脂中 6 価クロムが状態をほとんど変えずにアルカリにより抽出されること、16 時間の抽出でも樹脂中に 6 価クロムが残存していることが判明した。Fig.2 では、抽出によりスペクトル形状が変化しプレッジピークの相対強度が減少していることから、EVA/PE 樹脂ではアルカリ抽出により樹脂中 6 価クロムの価数が一部で変化していることが判った。また、6100eV 付近の強度変化から、6 時間程度ではほとんど抽出されず、16 時間では少し抽出されていることが認められた。このように樹脂により抽出時間や Cr の状態変化に差異があることが確認された。

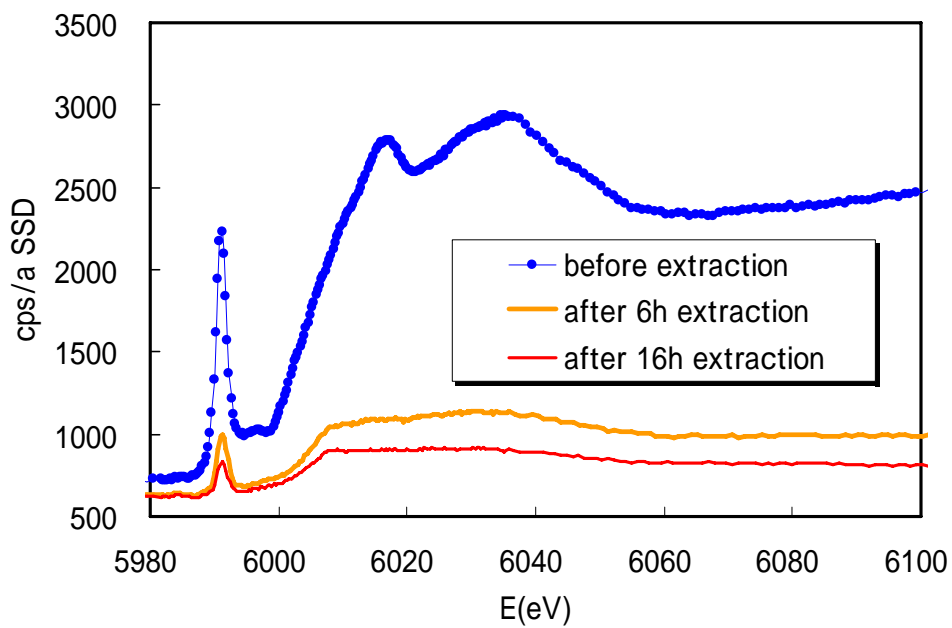


Fig.1 抽出前後のCr K-XANES (PVC樹脂)

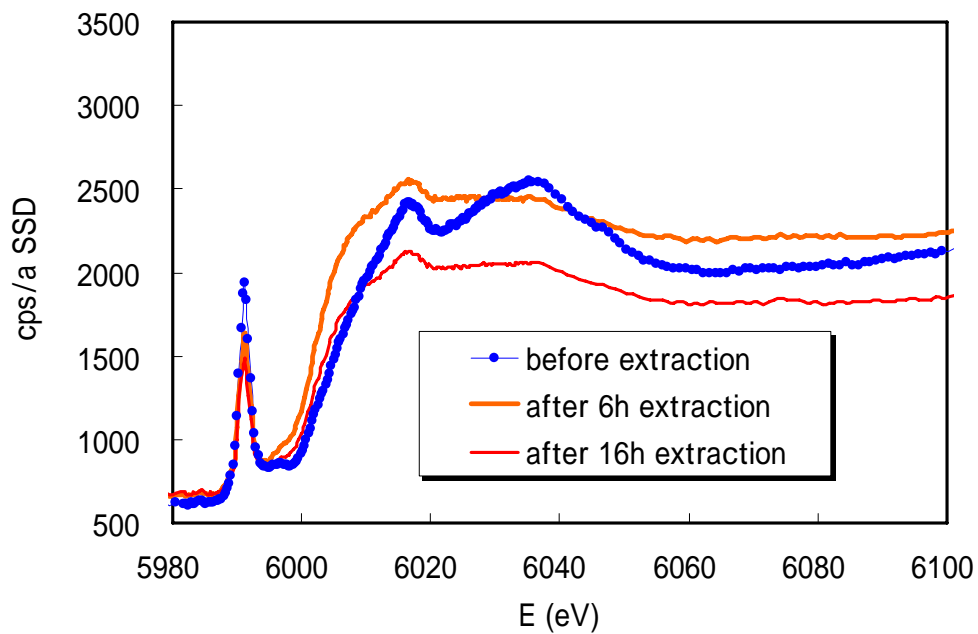


Fig.2 抽出前後のCr K-XANES (EVA/PE樹脂)