

高分子有機材料に含まれる六価クロム抽出法の開発 Investigation of the Extraction Method for Hexavalent Chromium in Plastic Samples

沖 充造, 盛本 さやか, 吉木 昌彦
Mitsuhiro Oki, Sayaka Morimoto, Masahiko Yoshiki

株式会社東芝 研究開発センター
Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

高分子有機材料に含まれる六価クロムの抽出法として、脂肪酸を用いた手法について検討した。六価クロムを添加したポリエチレン樹脂を作製し、各種脂肪酸により溶解（軟化）させた試料の XAFS 測定を行った。炭素数が少ない脂肪酸を用いた場合には、六価から三価へのクロムの価数変化が確認された。クロム含有樹脂を軟化させ、かつ価数変化を起こさない脂肪酸として、リノール酸およびオレイン酸が有効であることがわかった。

キーワード： 六価クロム、XAFS、XANES、脂肪酸

背景と研究目的：

2006年7月から欧州連合で施行された RoHS 指令[1]により、鉛、カドミウム、水銀、六価クロムおよび特定臭素系難燃剤（PBB, PBDE）の電気電子製品への使用が制限された。RoHS 指令における規制物質の中で、六価クロムの抽出法に関してはクロメート処理鋼板や土壌などを対象にしたものはいくつかの公定法があるが、高分子有機材料中の六価クロムの分析方法に関して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 指令関連分析の国際規格である IEC62321[2]においても、高分子材料中の六価クロム定量法については抽出率の低さや精度の問題から付属書（参考）扱いとなっている。そのため、抽出率が高く、かつ高精度な分析手法の確立が急務となっている。また、六価クロムは RoHS 指令の規制対象物質の中で唯一価数による管理が求められており、抽出操作時に価数変化を起こさないことが測定精度の面からも必須である。

高分子材料中の六価クロムを抽出する方法として、脂肪酸により樹脂を軟化させた後、アルカリ水溶液により抽出を行う手法について検討を行っている[3]。しかし、脂肪酸を用いる場合、抽出過程において酸化反応が起こり、クロムの価数変化を引き起こす可能性がある。そこで本研究では、脂肪酸を用いた抽出過程におけるクロムの価数変化挙動について XAFS による評価を行い、抽出時に価数変化を起こさない最適な溶媒を選択することを目的とした。

実験：

XAFS 測定は BL14B2 において行った。19 素子 SSD を用いた蛍光収量法により Cr-K XAFS スペクトルを取得した。XAFS スペクトルは、吸収端後の振動が小さくなる 6300~6600 eV の領域における強度の平均値で規格化を行った。六価クロム含有樹脂試料として、ポリエチレン（PE）にクロム酸鉛およびクロム酸亜鉛を添加したものを作製した。抽出実験では、六価クロム含有樹脂を 500 μm 程度に粉碎後、各脂肪酸を加えて加熱攪拌した。樹脂が溶解（膨潤）して均一な液状になった後、樹脂製の袋に密封したものを XAFS により測定した。また、三価および六価クロムの標準試料として硫酸クロムおよび重クロム酸カリウムを純水に溶解したものを準備した。

結果および考察：

図 1 に標準試料の XAFS スペクトルを示す。Cr-K XAFS スペクトルでは、六価クロムの形態をとる場合、5993 eV 付近に鋭いプレエッジピークが確認される。実試料のスペクトルにおいても、このプレエッジピーク強度を確認することでクロムの価数変化挙動を把握することが可能である。

樹脂の溶解に用いる溶媒として、沸点が 200℃以上かつ常温で液体の脂肪酸を探索したところ、ヘプタン酸・オクタン酸・ノナン酸・リノール酸・オレイン酸が選択された。

クロム酸鉛を添加した PE 樹脂を各種脂肪酸により溶解した試料の XAFS スペクトルを取得した。その結果を図 2 に示す（プレッジピーク付近の拡大図）。クロム酸鉛を添加した PE 樹脂に脂肪酸を加えると、ヘプタン酸・オクタン酸・ノナン酸を用いた場合にはリノール酸およびオレイン酸を用いた場合に比べてプレッジピーク強度が減少し、クロムは六価から三価へ価数変化していることが確認された。また、クロム酸亜鉛を添加した PE 樹脂を各種脂肪酸により溶解した試料についても同様に XAFS 測定を行った。得られた XAFS スペクトルを図 3 に示す。図 3 からわかるように、クロム酸鉛を添加した試料の場合と同様の傾向が見られたが、ヘプタン酸・オクタン酸・ノナン酸を用いた場合の六価から三価への価数変化量は、クロム酸鉛を添加した試料の場合よりも大きく、ほとんどが三価へ還元されてしまうことがわかった。以上のことから、炭素数の多い脂肪酸の方が六価クロムから三価クロムへの価数変化を起こしにくいことがわかった。これは、炭素数が少ない場合には脂肪酸の酸としての性質（カルボキシル基由来）が比較的強く残っていることが原因であると考えられる。したがって、クロム含有 PE 樹脂を軟化させる溶媒としては、リノール酸もしくはオレイン酸を用いることが有効であると言える。

IEC62321 では、樹脂中の六価クロムを抽出する溶媒として、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液が挙げられている。この方法によりクロム酸鉛を添加した PE 樹脂の分析を行ったところ、六価クロムの抽出率は約 3% となり非常に低い値であった。一方、リノール酸により樹脂を軟化させた後、水酸化カリウム水溶液により六価クロムを抽出したところ、約 80% の抽出率を達成できた。

今後の課題：

XAFS 測定により選択した脂肪酸を用いた抽出法により、従来法よりもはるかに高い抽出率を達成できた。今後は抽出プロセス等を最適化することにより、更なる抽出率の向上を目指す予定である。

参考文献：

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [2] IEC62321 Ed. 1 (FDIS) Electrotechnical products—Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers), (2008).
- [3] 村松美穂, 沖充浩, 佐竹秀喜, 竹中みゆき, 日本分析化学会第 58 年会講演要旨集, 148 (2009).

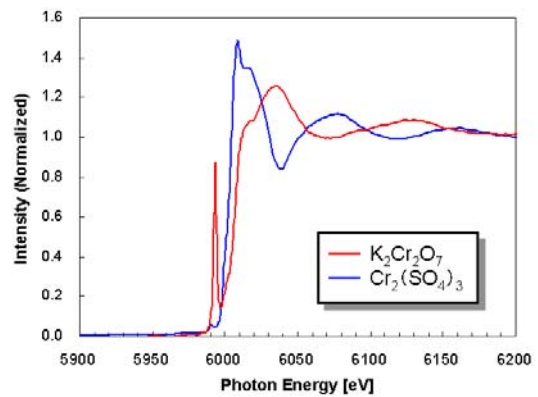


図 1. 標準試料の Cr-K XAFS スペクトル

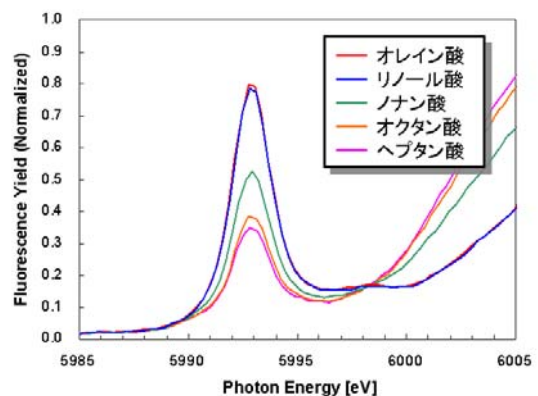


図 2. クロム酸鉛添加 PE 樹脂を各種脂肪酸により溶解した試料の Cr-K XAFS スペクトル

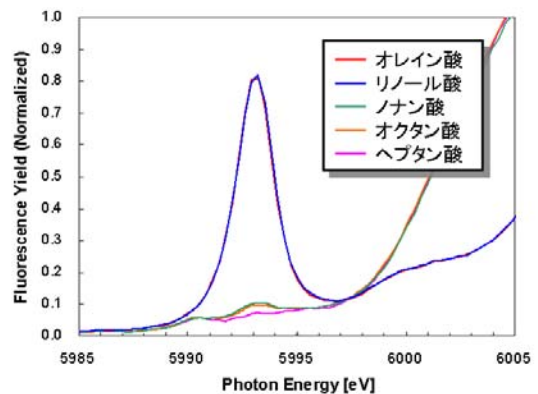


図 3. クロム酸亜鉛添加 PE 樹脂を各種脂肪酸により溶解した試料の Cr-K XAFS スペクトル