

# 実験室系X線吸収分光分析装置を用いたクロメート皮膜中クロムの価数評価及びX線光電子スペクトルとの比較検討

宮内 宏哉<sup>\*、\*3</sup>・山本 孝<sup>\*2</sup>・北垣 寛<sup>\*3</sup>・中村 知彦<sup>\*3</sup>・中西 貞博<sup>\*3</sup>・河合 潤<sup>\*4</sup>

Analysis of Valence for Chromate Conversion Coatings Using Laboratory XAFS Spectrometer and a Comparison with X-ray Photoelectron Spectroscopy

Hiroya MIYAUCHI, Takashi YAMAMOTO, Hiroshi KITAGAKI, Tomohiko NAKAMURA, Sadahiro NAKANISHI and Jun KAWAI

**Synopsis :** We performed a nondestructive and in laboratory evaluation technique of hexavalent chromium (Cr(VI)) in chromate conversion coatings using a laboratory X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrometer equipped with W anode X-ray tube. The recorded XANES spectrum of a chromate conversion coating sample with fluorescence mode possessed the Cr-K X-ray absorption edge. We have obtained calibration curves of the ratio of Cr(VI)/Cr(III) by the height of pre-edge peak and the Cr-K X-ray absorption edge energy of the reference samples prepared by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr(III)) and CrO<sub>3</sub> (Cr(VI)) particle reagents. The calibration curves showed the high correlation coefficients such as 1.00 for the height of pre-edge peak and 0.99 for the value of the energy on the Cr-K X-ray absorption edge. The ratio of Cr(VI)/Cr(III) in the chromate conversion coating has also been evaluated by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and 1,5-diphenyl-carbazide absorption spectrometry (DPC) methods. The ratio of Cr(VI)/Cr(III) evaluated by the laboratory XAFS spectrometer was almost identical to that by XPS method.

**Key words :** laboratory XAFS; XANES; chromate conversion coating; hexavalent chromium.

## 1. 緒言

亜鉛めっきされたネジなどの鋼材や鋼板の安価で優れた防錆処理として広く利用されているクロメート処理<sup>1-3)</sup>は、その皮膜中に含まれる6価クロム(Cr(VI))が環境影響の視点から近年特に問題視されており、クロメート皮膜中Cr(VI)の定性及び定量評価が重要な分析課題の一つとなっている。クロメート処理により材料表面に形成される有色クロメート皮膜は、一般に $[x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ の組成式で表される厚み0.1~1 $\mu\text{m}$ の化成処理皮膜であり、皮膜中には30重量%程度の3価クロム(Cr(III))と約10重量%の6価クロム(Cr(VI))が含まれている<sup>4,5)</sup>。このCr(VI)は微量でも高い毒性を持っている<sup>6)</sup>ため、含有Cr(VI)の検出及び定量的な把握が求められている。特に自動車や電子電気機器部材では、EUのELV指令やRoHS指令などの法規制によりCr(VI)の含有量規制が行われているため、容易かつ迅速なCr(VI)の定量的評価が求められている。一方、Cr(VI)を含むクロメート皮膜からCr(VI)を含まないCr(III)化成処理

皮膜への代替が進められている<sup>5,7,8)</sup>が、Cr(VI)を含むクロメート皮膜の有する高い耐食性及び自己修復性を完全に補完できるCr(III)化成処理皮膜は未だ開発されておらず、Cr(VI)を含むクロメート皮膜は産業上重要な表面処理方法の一つとして利用され続けている。そのため、自動車や電子電気機器の部材受け入れ時の検査や廃棄物の処理工程において、簡便にCr(VI)を含むクロメート皮膜を検出及び皮膜中Cr(VI)を定量できる評価方法が求められている。

クロメート皮膜中のCr(VI)の検出及び定量分析手法として、試料から溶媒抽出したCr(VI)をジフェニルカルバジド吸光光度(DPC)法により分析する方法が広く利用されている<sup>9,10)</sup>。しかし、この分析方法では煩雑な試料前処理操作を必要とすることに加え、試料を破壊すること、試料中Cr(VI)の抽出効率や共存イオンによる干渉など定量精度の問題も存在している<sup>11,12)</sup>。

分解・抽出等の前処理操作を必要としないクロメート皮膜中Cr(VI)の検出及び簡易定量方法としては、X線光電子分光分析(XPS)法<sup>13-15)</sup>及び電子プローブマイクロアナライ

平成21年6月4日受付 平成21年7月6日受理 (Received on Jun. 4, 2009; Accepted on July 6, 2009)

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

\*2 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 (Faculty of Integrated Arts and Sciences, University of Tokushima)

\*3 京都府中小企業技術センター (Kyoto Prefectural Technology Center for Small and Medium Enterprises)

\*4 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

ザー(EPMA)<sup>16)</sup>が提案されている。クロメート皮膜のCr<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>XPSスペクトルではCrO<sub>3</sub>に起因する578.9eV付近のピークの有無により、EPMAではCrL $\alpha$ 線のピーク位置及び形状<sup>17-19)</sup>によりCr(VI)の定性が可能である。また、パターンフィッティング法によりCr(VI)/Cr(III)比を算出できる。しかしXPS法及びEPMAでは真空雰囲気が必要とし、定量分析を行うためのCr(VI)参照試料の作製が困難である。

前処理を必要とせず、クロメート皮膜全体をそのまま大気下で測定して含有Cr(VI)を検出及び定量可能な分析方法として、放射光を用いたX線吸収微細構造(XAFS)分析が報告されている<sup>20-24)</sup>。CrK端X線吸収端近傍のいわゆるXANESスペクトルには、クロムの酸化数変化に伴う吸収端位置のシフトに加え、*p-d*混成軌道を有する四配位化合物を形成するCr(VI)の強いプリエッジピーク<sup>25,26)</sup>が観察されるため、容易にCr(VI)の価数別定性及び定量分析を行うことができる<sup>27-29)</sup>。また、大気下で測定できるため、CrO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>などの粉体試薬を定量標準に用いることができる。しかし放射光を用いた方法では分析可能な実験場所やビームタイムが限られているため、より簡便にCr(VI)を分析する方法が求められている。

一方、放射光を用いない実験室系XAFSによる分析も従前より研究されてきた<sup>30)</sup>。特に近年、X線源にX線管球を備え、かつ試料を固定したままX線源が移動してXAFS測定を行う、コンパクトで比較的取り扱い容易な実験室系XAFS装置が市販されており<sup>31)</sup>、この実験室系XAFS装置を用いてスラグ<sup>32,33)</sup>、土壌及びプラスチック<sup>34)</sup>中のCr(VI)を定量した研究例が既に報告されている。

本研究では、実験室にて前処理操作を必要とせずクロメート皮膜中のCr(VI)の定性及び定量評価方法として、実験室系XAFS装置の利用を検討し、クロメート皮膜中のCr(VI)の定性及び全量クロムに対するCr(VI)比率の定量を試みた。また、XPS法及びDPC法によるクロメート皮膜中のCr(VI)比率の定量も行い、実験室系XAFS法による定量結果との比較を行った。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

6価クロメート試料は、直径20mm、厚み3mmの円盤形鋼材上に塩化浴を用いて亜鉛めっき層を8 $\mu$ m形成した後、亜鉛めっき用有色クロメート剤Z-2409(日本表面化学)に浸漬して厚み0.3 $\mu$ mのクロメート皮膜を形成し、333Kで30分乾燥して作製した。

参照試料として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(一級, 和光純薬工業。Cr(III))及びCrO<sub>3</sub>粉末(>98% pure, 和光純薬工業。Cr(VI))を、Cr(VI)/Cr(III)比が0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0となるよう各々秤量し、窒化ホウ素粉末(特級, 和

光純薬工業)を加えて混合した後、プレスして錠剤にしたものを作製して用いた。窒化ホウ素粉末の添加量は、Victoreenの式 $\mu=C\lambda^3-D\lambda^4$ から求めた質量吸収係数を $\mu$ (cm<sup>2</sup>/g)、試料厚を $t$ (cm)とすると、CrK吸収端直後の $\mu t$ が2以下、CrK吸収端直前の $\mu t$ と直後の $\mu t$ との差、すなわちエッジジャンプが1程度となるように調整した。

### 2.2 X線吸収分光分析

CrK端X線吸収スペクトルは、リガク製X線吸収分光分析装置R-XAS LOOPER<sup>31)</sup>を用い、室温下、クロメート試料は蛍光法<sup>35,36)</sup>で測定した。参照試料は、蛍光法で測定した場合に生じる自己吸収によるX線吸収スペクトルの形状変化<sup>36)</sup>を避けるため、透過法で測定した。X線源にはタングステン管球を用い、CrK吸収端近傍でのX線吸収スペクトル上のバックグラウンドが低くかつ信号強度が高くなる条件を検討し、管電圧及び電流値は11kV, 40mAとした。モノクロメーターにはヨハンソン型湾曲Ge(220)結晶、入射X線計測用I<sub>0</sub>及び蛍光・透過X線計測用I検出器としてそれぞれネオンガス封入プロポーションナルカウンタ及びシンチレーションカウンタを用い、分光結晶とI<sub>0</sub>検出器の間にはヘリウムパスを設けた。蛍光法の測定では、散乱X線による影響を低減させるため、バナジウム箔(7 $\mu$ m厚)をI検出器の前に設置した<sup>34)</sup>。スリットは、Cr(VI)/Cr(III)比が100/0の参照試料のCrK端X線吸収スペクトル上に観察されたプリエッジピークの半値幅に影響を与えない範囲内でできる限り広く設定することとし、発散スリットを4mm、受光スリットを0.5mmに設定した。CrK端XAFS測定のエネルギー範囲及び測定ステップはTable 1のとおり設定した。今回、蛍光法で測定したクロメート試料は深夜無人運転による測定を行ったため、1ステップ当たりの積算時間を400秒とし、XAFS測定に約12時間をかけた。参照試料では、1ステップ当たりの積算時間を10秒とし、XAFS測定に要した時間は1測定当たり約10分であった。各試料のCrK端X線吸収スペクトルのXANES解析は、REX2000 ver.2.3.3プログラム<sup>37)</sup>を用いて行った。XANESスペクトルは、得られたCrK端X線吸収スペクトルからVictoreenの式を用いてバックグラウンドを除去した後、5950eVから6009eV間のスペクトル強度の最小値及び最大

Table 1. Energy range and steps of the recorded XAFS spectra.

Energy Range (eV)	Scan step (eV)
5848 - 5958	10
5958 - 5978	2
5978 - 6018	0.5
6018 - 6028	2

値から求めたエッジジャンプで割って規格化した。規格化したCrK端XANESスペクトル上のプリエッジピークの極大点であった5989 eVでの計測強度をプリエッジピーク高さとした。また、規格化したCrK端XANESスペクトルを微分し、CrK吸収端近傍の微分スペクトルを2次曲線で近似したときの極大値をとるエネルギー値をCrK吸収端エネルギー値とした。

### 2・3 Cr $2p_{3/2}$ X線光電子分光分析

Cr $2p_{3/2}$  XPSスペクトルは、アルバックファイ製ESCA5800を用いて測定した。励起X線はMgK $\alpha$ 線、X線出力は400 W、分析領域は0.8 mm $\phi$ 、パスエネルギーは11.75 eVとし、565 eVから595 eVまで0.1 eVステップ、1ステップ当たり0.05秒を240回積算して測定を行った。XPS測定に要した時間は約60分であった。XPSスペクトルの解析は、MultiPak ver.6.0プログラムを用いて行った。ピークフィッティングは、Gauss-Lorentz関数によるCr $2O_3$ に相当する576.0 eV及びCrO $_3$ に相当する578.9 eVの2つのピークを用い、コンピュータによる自動フィッティング後、更にピークの半値幅、強度及び位置を変えながら、測定したCr $2p_{3/2}$  XPSスペクトルとフィッティングカーブの形状が近くなるように行った。

### 2・4 ジフェニルカルバジド吸光光度測定

DPC法によるクロメート試料中のCr(VI)量の定量は、JIS<sup>9)</sup>に準じて行った。クロメート皮膜中Cr(VI)の抽出は、ガラスビーカー内にクロメート試料及び純水20 mLを入れ、攪拌せずに5分間沸騰させて行った。分光光度測定は、日立製228 spectrophotometerを用い、540 nmの吸光度を測定した。溶出作業後のクロメート試料を硝酸浸漬してクロメート皮膜を溶解後、溶液中に含まれるクロム量をICP発光分光分析(ICP-AES)法により定量し、これをクロメート試料中のCr(III)量として、Cr(VI)/Cr(III)比を算出した。ICP発光分光分析装置は、エスアイアイ・ナノテクノロジー製SPS3100HVUVを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3・1 CrK端X線吸収分光分析結果

実験室系XAFS装置を用いた参照試料のCr K端XANESスペクトルをFig. 1(a)~(e)に示す。CrO $_3$ を含む試料では5989 eV付近に明確なプリエッジピークが観察された。なお、このプリエッジピークは、1s-3dの電気四重極遷移に帰属するとしばしば誤認されるが、1sからp-d混成軌道のp成分への電気双極子遷移に帰属すべきものである<sup>25,26)</sup>。Fig. 2に、各参照試料のXANESスペクトルのプリエッジピーク高さを示す。Cr(VI)比率が増すにつれ、プリエッジピークが高くなることを確認できた。また、Fig. 3に、各参照試料のCrK吸収端エネルギー値を示す。Cr(VI)比率の増加に伴いCrK吸収端位置が高エネルギー側にシフトす

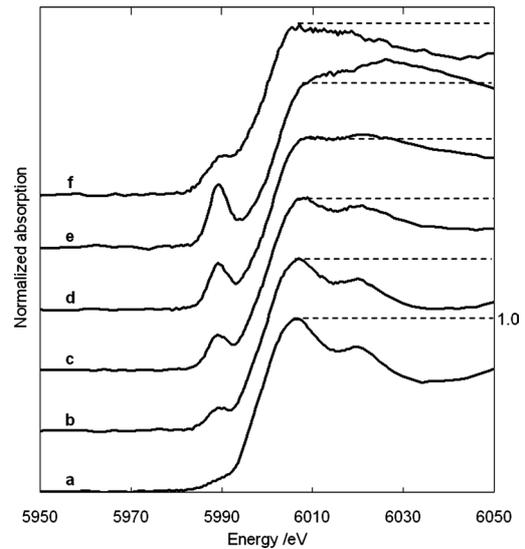


Fig. 1. Cr-K edge XANES spectra of reference samples and a chromate conversion coating sample. (a)-(e) Reference samples with various Cr(VI)/Cr(III) ratios. Cr(VI)/Cr(III); (a) 0/100, (b) 25/75, (c) 50/50, (d) 72/25 and (e) 100/0. (f) Chromate conversion coating sample.

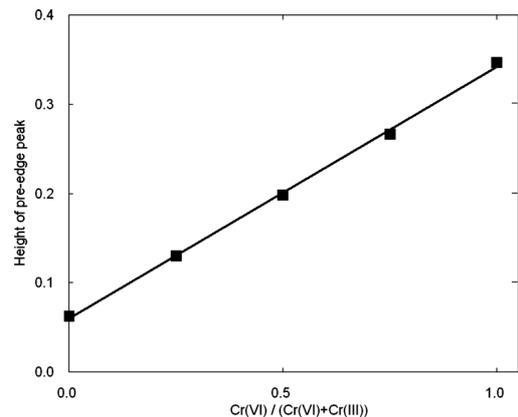


Fig. 2. The height of pre-edge peaks on the XANES spectra of reference samples.

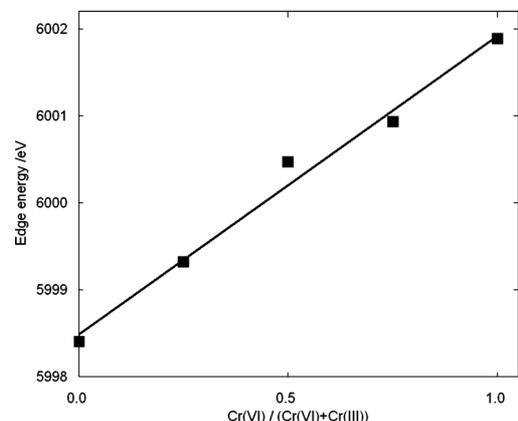


Fig. 3. Energy shift of the Cr-K X-ray absorption edge of reference samples.

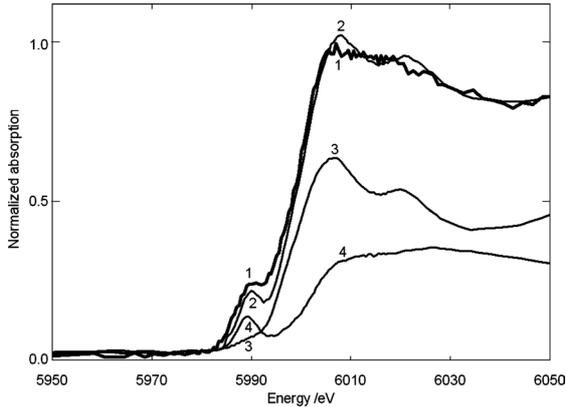


Fig. 4. The fitting analysis of Cr-K edge XANES spectrum of a chromate conversion coating sample. 1, XANES spectrum of a chromate conversion coating sample. 2, calculated fitting curve. 3,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  curve. 4,  $\text{CrO}_3$  curve.

ることを確認できた。

蛍光法で測定したクロメート試料のCrK端XANESスペクトルをFig. 1(f)に示す。参照試料の場合と同様、5989 eV付近にプリエッジピークが観察された。このクロメート試料のCrK端XANESスペクトルを、Cr(VI)/Cr(III)比が0/100及び100/0の参照試料のCrK端XANESスペクトルでピーク分離した結果をFig. 4に示す。このピーク分離結果から得られたCr(VI)/Cr(III)比は0.36/0.64であった。また、クロメート試料のCrK端XANESスペクトルのプリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値を求めた後、参照試料のCr(VI)比率に対するXANESスペクトルのプリエッジピーク高さ(Fig. 2)及びCrK吸収端エネルギー値(Fig. 3)から算出した、各試料のCr(VI)/Cr(III)比は各々、0.31/0.69及び0.30/0.70であった。

なお、今回、クロメート皮膜厚みが約0.3  $\mu\text{m}$ のクロメート試料を用い、XAFS測定は深夜無人運転により約12時間かけて行ったため、得られたCrK端XANESスペクトルのスムージング処理を行うことなく、プリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値を求めることができた。有色クロメート皮膜の一般的な厚みは0.1~1  $\mu\text{m}$ であるため、クロメート皮膜厚みが0.1  $\mu\text{m}$ 程度と薄い場合、あるいはXAFS測定時間を短くする場合には、SN比の向上を目的としたスムージング処理<sup>34)</sup>をすれば十分と思われる。

クロメート皮膜中のクロムは、腐食環境下における6価クロムから3価クロムへの還元反応において一時的に4価あるいは5価のクロムが生成しうるものの、安定的には3価及び6価のクロムの混合皮膜として存在している<sup>22)</sup>ため、JIS規格等<sup>9,10)</sup>において、クロメート皮膜中のクロムは3価及び6価クロムについてのみ評価が行われている。今回の評価においても、クロメート皮膜の工業分析を目的としており、クロメート皮膜に含まれる3価及び6価クロムについて比率を求めることとした。

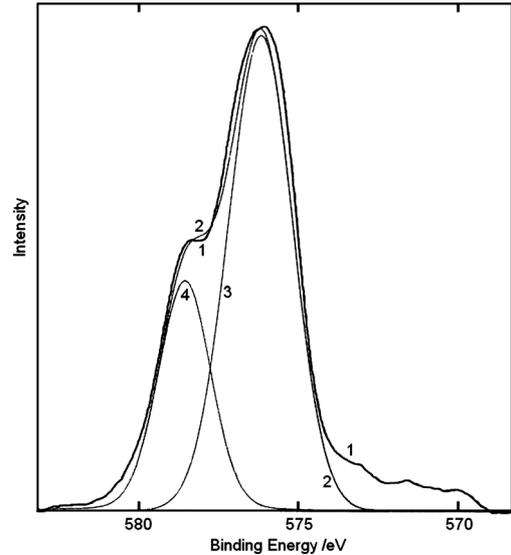


Fig. 5. The fitting analysis of Cr  $2p_{3/2}$  XPS spectrum of a chromate conversion coating sample. 1, Cr  $2p_{3/2}$  spectrum of a chromate conversion coating sample. 2, calculated fitting curve. 3,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  curve. 4,  $\text{CrO}_3$  curve.

### 3・2 Cr $2p_{3/2}$ X線光電子分光分析及びジフェニルカルバジド吸光度測定結果

クロメート試料のCr  $2p_{3/2}$  XPSスペクトル及びピークフィッティング結果をFig. 5に示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ に起因する576.0 eV付近のピークに加え、 $\text{CrO}_3$ に起因する578.9 eV付近のピークが観察された。ピークフィッティング結果から得られたCr(VI)/Cr(III)比は0.28/0.72であった。

DPC法により得られたクロメート試料中のCr(VI)含有量は12.5  $\mu\text{g}$ であった。また、ICP-AES法から得られたクロメート試料中のCr(III)量は112  $\mu\text{g}$ であり、これら結果から求めたCr(VI)/Cr(III)比は0.11/0.89であった。

### 3・3 分析・測定結果の比較及び検討

Table 2に、CrK端XANESスペクトルのピークフィッティング、プリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値、Cr  $2p_{3/2}$  XPSスペクトルのピークフィッティング及びDPC法から求めたCr(VI)/Cr(III)比を示す。まず、DPC法から求めたCr(VI)/Cr(III)比は、他の方法と比べて低い値であったことがわかる。一般的な有色クロメート皮膜中の単位表面積当たりの総クロム量及びCr(VI)量は各々、約16  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び4  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と報告されている<sup>5)</sup>。一方、今回のDPC法から得られた単位表面積当たりの総クロム量及びCr(VI)量は各々、15.3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 及び1.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。今回のDPC法では、単位表面積当たりの総クロム量は既報と近い値となったが、Cr(VI)量は既報の半分以下と低い値であった。今回、JISの条件に合わせてCr(VI)の抽出時間を5分としたが、30分以上の抽出が必要と結論づけた既報<sup>12)</sup>と同様に、抽出時間5分ではクロメート皮膜中のCr(VI)の抽出が不十分な場合があることが示唆される。なお、今回のDPC法ではクロメート皮膜中のCr(VI)全量を

Table 2. The estimated Cr(VI)/Cr(III) ratios of chromate conversion coating sample by XANES, XPS and DPC<sup>a</sup> absorption spectrometry.

Method of calculation	Measured Cr(VI)/Cr(III) ratios
XANES	
Peak fitting	0.36 / 0.64
Height of pre-edge peak	0.31 / 0.69
Cr-K edge energy	0.30 / 0.70
XPS spectrum	
DPC <sup>a</sup> absorption spectrometry	0.28 / 0.72
	0.11 / 0.89

<sup>a</sup> 1,5-diphenyl-carbazide

分析することを目的としたのに対し、JISでのクロメート皮膜中Cr(VI)の評価は皮膜品質の管理を目的とするため、同一条件化で評価できればよく、必ずしも皮膜中Cr(VI)の全量を溶出させる必要はない点に、分析目的の違いがある。

実験室系XAFS装置を用いて測定したCrK端XANESスペクトルから求めたクロメート皮膜中クロムのCr(VI)/Cr(III)比は、パターンフィッティング法、プリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値を用いた方法のいずれも、Cr $2p_{3/2}$ XPSスペクトルのピークフィッティングから求めたCr(VI)/Cr(III)比との差は0.02~0.08であり、後述するパターンフィッティング法による誤差及び両分析方法の深さ方向の分析領域の違いを考慮すれば、近い値が得られたと考えられる。まず、パターンフィッティング法により求めた比率は、比較的ピーク分離の容易なシスチン及び無水硫酸ナトリウムの混合物中の場合でも±1.2%の誤差が観察された<sup>38)</sup>ように、数%程度の誤差を内在している。また、XPS法から求めたCr(VI)/Cr(III)比に対して、実験室系XAFS装置を用いて求めたCr(VI)/Cr(III)比の方が系統的に高い値となったことは、XAFS法とXPS法による厚さ方向の分析領域が異なることも一因と考えられる。実験室系XAFS装置を用いた場合、40重量%のクロムを含むクロメート皮膜の線吸収係数から算出したX線の脱出深さは約4 $\mu$ mであることから、今回の0.3 $\mu$ m厚のクロメート皮膜全体を評価対象としている。一方、XPS法では電子の脱出深さから、クロメート皮膜表面数nmの評価に限られる。ここで、大気中ではクロメート皮膜の表面のCr(VI)の一部が還元されて比較的安定なCr(III)へ変わるため、クロメート皮膜表面のCr(VI)/Cr(III)比はクロメート皮膜内部よりも低くなっていることが報告されている<sup>22,23)</sup>。そのため、皮膜表面数nmのみを分析するXPS法と比べ、皮膜全体を分

析する実験室系XAFS法から求めたCr(VI)/Cr(III)比の方が系統的に高くなったと考えられる。

実験室系XAFS法では、パターンフィッティング法によるCr(VI)/Cr(III)比の算出に加え、粉体試薬から作製した参照試料のCrK端XANESスペクトル上のプリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値から作成したCr(VI)/Cr(III)比の検量線を用いて、クロメート皮膜中のCr(VI)とCr(III)の比を求めることができた。クロメート試料のCrK端XANESスペクトルのバックグラウンド部分(5848~5978 eV)の計測強度の標準偏差 $\sigma$ を算出した後、プリエッジピーク高さから作成したCr(VI)/Cr(III)比の検量線(Fig. 2)を用いて求めた、 $3\sigma$ によるCr(VI)/Cr(III)比の変動は0.007であった。また、プリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値を用いた検量線の相関係数は各々、1.00及び0.99であった。 $3\sigma$ によるCr(VI)/Cr(III)比の変動及び検量線の相関係数から、今回のCrK端XANESスペクトルから求めたCr(VI)/Cr(III)比は、約1%の精度を有すると考えられる。ただし、この測定精度は、試料のクロメート皮膜厚み、XAFS測定ステップや計測時間等の測定条件及びスムージング処理の有無などによって変わる点に留意が必要である。例えば、今回、CrK吸収端近傍を0.5 eVステップで測定した際のプリエッジピーク高さから求めた検量線の相関係数は1.00であったが、2.0 eVステップで測定した場合の相関係数は0.99となり、測定精度は低下する。測定精度の検証においては、製品検査やスクリーニングなどの分析目的に沿ったXAFS測定条件を定めた上で評価を行う必要がある。

#### 4. 結論

市販の実験室系XAFS装置を用い、亜鉛めっき上のクロメート被膜のクロムK端X線吸収スペクトルを測定した。このクロムK端X線吸収スペクトルを規格化してプリエッジピーク高さ及びクロムK吸収端エネルギー値を求め、3価及び6価クロムの粉体試薬から作成した検量線を用いて、クロメート皮膜中クロムのCr(VI)/Cr(III)比を求めることができた。実験室系XAFS装置を用いて求めたクロメート皮膜のCr(VI)/Cr(III)比は、XPS法でのパターンフィッティングにより求めたCr(VI)/Cr(III)比と近い値であった。

東北大学多元物質科学研究所篠田弘造准教授には、重要な文献をお送りいただいたことを感謝する。実験室系XAFS装置は、JST、京都府地域結集型共同研究事業により整備された。

#### 文 献

- 1) A.A.B.Harvey: Paint Finishing in Industry, Robert Publications, Middlesex, (1958), 60.
- 2) H.Silman, G.Isserlis and A.F.Averill: Protective and Decorative Coatings for Metals, Finishing Publications, Middlesex, (1978), 248.

- 3) F.W.Eppensteiner and M.R.Jenkins: *Met. Finish.*, **105** (2007), 413.
- 4) めっき技術便覧編集委員会編：めっき技術便覧，日刊工業新聞社，東京，(1985)，242.
- 5) T.Aoe: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 221.
- 6) W.A.Katz and H.Salem: *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, VCH Publishers, New York, (1994), 4.
- 7) T.Hasegawa: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53** (2002), 376.
- 8) 山室正明：環境対応型表面処理技術，テクノシステム，東京，(2005)，233.
- 9) JIS H 8625，電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜，(1993).
- 10) US EPA Method 3060 A and 7196 A.
- 11) L.Xia, E.Akiyama, G.Frankel and R.McCreery: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000), 2556.
- 12) T.Shirasaki and T. Wakui: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58** (2007), 395.
- 13) A.E.Hughes, R.J.Taylor and B.R.W.Hinton: *Surf. Interface Anal.*, **25** (1997), 223.
- 14) D.Chidambaram, G.P.Halada and C.R.Clayton: *Appl. Surf. Sci.*, **181** (2001), 283.
- 15) Y.Iijima, K.Okabe, T.Ohama and H.Takahashi: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **39** (2008), 137.
- 16) H.Hayashi, Y.Segami and S.Koizumi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44** (1993), 697.
- 17) T.Okumura: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **18** (1987), 193.
- 18) S.Hashimoto, Y.Fujiwara, Y.Tsuchiya and T.Nishimura: *X-ray Spectrom.*, **30** (2001), 116.
- 19) J.Kawai: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **32** (2001), 1.
- 20) J.K.Hawkins, H.S.Isaacs, S.M.Heald, J.Tranquada, G.E.Thompson and G.C.Wood: *Corros. Sci.*, **27** (1987), 391.
- 21) M.W.Kendig, A.J.Davenport and H.S.Isaacs: *Corros. Sci.*, **34** (1993), 41.
- 22) F.W.Lyte, R.B.Greigor, G.L.Bibbins, K.Y.Blohowiak, R.E.Smith and G.D.Tuss: *Corros. Sci.*, **37** (1995), 349.
- 23) K.Nomura and N.Awaji: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006), L304.
- 24) N.Awaji: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **12** (2007), 131.
- 25) T.Yamamoto: *Adv. X-ray Chem. Anal. Jpn.*, **38** (2007), 45.
- 26) T.Yamamoto: *X-ray Spectrom.*, **37** (2008), 572.
- 27) S.Bajt, S.B.Clark, S.R.Sutton, M.L.Rivers and J.V.Smith: *Anal. Chem.*, **65** (1993), 1800.
- 28) F.E.Huggins, M.Najih and G.P.Huffman: *Fuel*, **78** (1999), 233.
- 29) 早川慎二郎：続入門鉄鋼分析技術，日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編，日本鉄鋼協会，東京，(2007)，199.
- 30) Y.Udagawa, K.Tohji and T.Mizushima: *Rigaku-Denki J.*, **20** (1989), 3.
- 31) T.Taguchi, J.Harada, A.Kiku, K.Tohji and K.Shinoda: *J. Synchrotron Rad.*, **8** (2001), 363.
- 32) 篠田弘造，田口武慶，鈴木 茂：東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報，**63** (2007)，77.
- 33) K.Shinoda, H.Hatakeda, N.Maruoka, H.Shibata, S.Kitamura and S.Suzuki: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 1404.
- 34) H.Miyauchi, S.Nakanishi, T.Yamamoto and J.Kawai: *Bunseki Kagaku*, **58** (2008), 321.
- 35) J.Kawai: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed.by R.A.Meyers, Wiley, Chichester, (2000), 13288.
- 36) 野村昌治：X線吸収分光法，太田俊明編，アイピーシー，東京，(2002)，100.
- 37) T.Taguchi, T.Ozawa and H.Yashiro: *Phys. Scr.*, T115 (2005), 205.
- 38) Q.Wenqi, J.Kawai, S.Fukushima, A.Iida, K.Furuya and Y.Gohshi: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 301.