

有機スズ系防汚塗料の検査技術の開発

千田 哲也*、柴田 清**、宮田 修**、山田 康治郎***

河野 久征***、木原 洸****、長澤 進****

Development of Inspection Techniques for Anti-Fouling Paints Containing Organotin Compounds

by

Tetsuya SENDA*, Kiyoshi SHIBATA**, Osamu MIYATA**,
Yasujiro YAMADA ***, Hisayuki KOHNO***,
Takeshi KIHARA****and Susumu NAGASAWA****

Abstract

In order to enforce the International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, a method for the identification of organotin containing antifouling paints has been proposed. The method consists of a brief sampling and a two-stage analysis. The sampling and the first stage analysis are designed to be carried out at a spot of the ship survey or the port state control inspection. Samples are taken by abrasive paper of approximately 10 mm in diameter which is pasted to one end of an aluminum bar. The bars are pressed to and then slid along the ship hull to lightly scrape off the paint fragments of several milligrams onto the abrasive paper. The analysis process is composed with X-ray fluorescence analysis (XRF) to detect the total tin content and gas chromatograph mass spectrometry (GC-MS) to identify the tin compound. An energy-dispersive spectrometer with a silicon drift detector has been adopted to obtain the necessary energy resolutions. If the presence of tin is confirmed by XRF, the sample is subsequently examined using GC-MS as the second stage analysis. The paint sample is dissolved in xylene and derivatized with propylmagnesium bromide to be injected into GC-MS with a 5% phenyl methyl silicon column. Quantification of organotin compounds is made by the internal standard method.

* 研究統括主幹 ** 環境・エネルギー研究領域 *** 理学電機工業株式会社

**** 社団法人日本船舶品質管理協会製品安全評価センター

原稿受付 平成18年 3月20日

審査済 平成18年 8月24日

目 次

1. 緒言	2
1.1 条約の審議と採択	2
1.2 本研究の経緯	3
2. 検査方法の検討	4
2.1 分析方法の比較検討	4
2.2 検査方法の提案	5
2.3 ドイツ提案との比較	6
3. 試料採取	6
3.1 採取方法の検討	6
3.2 研磨紙による方法の予備試験	7
3.3 採取装置の試作	8
3.4 採取装置の改良試作	10
4. 蛍光 X 線分析法による 1 次分析	11
4.1 蛍光 X 線分析の原理と装置構成	11
4.2 装置の概要	11
4.3 分析対象 X 線の選定	13
4.4 低濃度のスズ分析	17
4.5 ソフトウェアの開発	18
4.6 実サンプルによる評価検討	20
5. ガスクロマトグラフ質量分析法による 2 次分析	22
5.1 はじめに	22
5.2 実験方法	23
5.3 実験結果	24
5.4 まとめ	26
6. 結言	26
参考文献	26
付録	28
付録 1 1 次検査マニュアル	28
付録 2 GC-MS による塗膜中 TBT 検出のための前処理手順	31
付録 3 研究発表リスト	35

1. 緒言

1.1 条約の審議と採択

水面下の船体外板表面には、フジツボ、イガイ、藻類等の海生生物が付着することがあり、放置すると船舶の推進抵抗が増大する。生物付着による抵抗増大は、燃料消費の増加や船速の低下をもたらし、経済的損失だけでなく、地球温暖化ガスの排出の増大にもつながる。このため、船体外板の没水部には生物付着を防止する塗料すなわち防汚塗料 (anti-fouling paint) が塗布される。有機スズ化合物であるトリブチルスズ (tributyltin, TBT) 及びトリフェニルスズ (triphenyltin,

TPT) を含む有機スズ系塗料は、防汚効果が高くかつ比較的安価でもあるので、防汚塗料に広く用いられた。1970 年代には、これらの有機スズ化合物と亜酸化銅の組み合わせは防汚塗料の決定版としてほとんどの船舶で使用されるようになっていた。

1980 年代の後半になると、多数の船舶の航行海域あるいは係留港湾付近で、巻き貝の生殖器異常等の問題が発生することが報告され、船舶の外板塗装から溶出する有機スズが原因との指摘がなされるようになった。わが国では 1990 年前後から日本造船工業会の有機スズ系塗料の使用中止や日本塗料工業会の製造中止の措置がとられ、1990 年代半ばには国内での使用は実質上なくなった。

世界的には、1988 年に国際海事機関 (International Maritime Organization、以下、IMO という) に対して有機スズの問題が提起され、1990 年には第 30 回海洋環境保護委員会 (Marine Environment Protection Committee、以下 MEPC という) で、有機スズの使用を制限することを推奨する決議がなされた (Resolution MEPC. 46(30))。その後、MEPC では有機スズの規制を検討するワーキンググループ等を設置して審議を進め、1999 年の第 21 回 IMO 総会で 2003 年 1 月 1 日以降に有機スズの新たな塗布の禁止、2008 年 1 月 1 日以降には有機スズ塗装の完全禁止の条約を策定することを決議した。これを受けて MEPC において審議が進められ、2001 年 10 月 5 日の外交会議 (Diplomatic Conference) において、1999 年の決議に従った「2001 年の船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約 (International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships, 2001) (以下、AFS 条約という) が採択された。

AFS 条約は全部で 21 条からなり、4 つの附属書が添付されている。条約第 4 条において、附属書 I (Annex I) に指定する物質を防汚塗料に使用することを禁止しており、現在は「殺生物剤として作用する有機スズ化合物 (organotin compounds acting as biocide)」が指定されている。

この条約案の審議の過程で、禁止物質を含むかどうかを検査する方法の必要性が一つの論点であった。AFS 条約では、第 10 条において、附属書 4 に記載される方法に従って検査 (survey) し証書 (certificate) を発行するとし、監督 (inspection) においては、別に作成される試料採取に関する指針 (guidelines) に従って簡単な

試料採取 (brief sampling) を行うことができる」と定めている。また、この試料採取とその判定結果を得ることを理由に船舶の移動や出港を妨げてはならないとしている。条約に付随して、「船舶の防汚方法の検査と証書の指針 (Guidelines for Survey and Certification of Anti-Fouling Systems on Ships)」が、決議 (Resolution MEPC.102 (48)) として 2002 年 10 月の MEPC 48 (第 48 回海洋環境保護委員会) で採択された。基本的には、材料安全データシート (MSDS) 等の文書により含有物質を明確にする方法であるが、旗国政府が必要と認めた場合には防汚塗装の試料採取と分析を実施することができるとされている。また、この指針では、シリコーン樹脂の硬化触媒等としての (つまり、殺生物剤としてではない) 有機スズの含有があり得ることを考慮して、有機スズ含有量の基準値を定めた (Appendix)。その値として、塗膜乾燥重量 1 kg に対して有機スズが 2,500 mg (0.25%) を超えないものを条約適合とみなすと規定している。さらに、「船舶の防汚方法の簡単な試料採取に関する指針 (Guidelines for Brief Sampling of Anti-Fouling Systems on Ships)」は、旗国小委員会 (Subcommittee on Flag State Implementation) の第 10 回及び第 11 回会合 (FSI 10 と FSI 11) で審議が行われ、MEPC 49 での最終的な審議を経て 2003 年 7 月 18 日に採択された (Resolution MEPC.104 (49))。

同時に「船舶の防汚方法の監督に関する指針 (Guidelines for Inspection of Anti-Fouling Systems on Ships)」も採択され、その Sub-Part 2 に、監督において簡単な試料採取ができることを注記している。また、Part 2 において、より完全な監督 (more thorough inspection) として、試料採取と分析を行うことを認めており、その際にも上記の指針 (MEPC. 104(49)) を参照することとしている。

1.2 本研究の経緯

こうした状況のなかで、この条約の採択に先導的な役割を果たしてきたわが国は、日本造船協会に設置された第 76 基準委員会 RR76 (2002 年度から RR E-201 と改称) において、試料採取と分析を伴う実地検査の方法について検討を開始した。これは、まず、AFS 条約審議の過程においては、適当な検査方法がなければ有機スズ禁止が実効的でないという条約案への反対意見に対して、実行可能な検査方法を提示することが条約採択に向けて必要であったことによる。また、条約採択後においては、条約第 11 条に従って試料採取の指針

を作成する必要がある、その審議を行った FSI 10 及び FSI 11 に対して、具体的な試料採取と分析方法を提示するという意味があった。

船舶技術研究所 (2003 年度から海上技術安全研究所、以下、当所という) では、条約及び関連する指針の審議に対応するとともに、条約発効後のわが国の検査体制の確立に必要な技術として、蛍光 X 線によるスズ元素の検出を中心とする検査方法を考案し、1999 年からその技術的問題点についての検討を開始した。検討状況は RR76 委員会に適宜報告されていたが、装置の試作を含む具体的な調査研究を実施することが RR76 委員会で決定され、2001 年度から 2003 年度まで、日本造船研究協会と当所との共同で検査技術の開発が実施された。これを受けて、当所では 2002 年度から 2004 年度まで、指定研究「有機スズ系防汚塗料の検査技術の開発」を設定して対応し、一部を理学電機工業株式会社との共同研究で機器開発を実施した。

調査研究では、まず 2000 年までは予備調査を行い、蛍光 X 線分析法 (XRF) による 1 次検査とガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) による 2 次検査の組み合わせによる方法を提案した。2001 年度に試料採取 (sampling) 方法の実験的な検討及び 1 次検査用ソフトウェアの開発を行い、2002 年度に蛍光 X 線分析装置本体の整備、作成したソフトウェアを用いた塗膜試料の分析試験、試料採取方法の改良と実船による実地試験の実施及び GC-MS 分析法の検討を行った。2003 年度は、試料採取装置の最終モデルの試作、条約の定める限界値 (乾燥塗膜重量に対する有機スズのスズ成分として 0.25%) 付近の蛍光 X 線分析精度確保の検討及び GC-MS 分析における塗膜からの抽出方法等の前処理法の検討を進め、定量性を考慮した分析手順の素案の作成を行った。2004 年度に GC-MS 分析の検証試験と全体のマニュアル作成を実施した。

本報告では、防汚塗装に有機スズが使用されているかどうかを検査する方法の開発について報告する。第 2 章において、各種分析方法の塗膜検査への適用可能性の検討及び提案する検査方法の骨子を述べる。第 3 章では、研磨紙による船体外板塗膜からの試料採取方法の開発について報告し、第 4 章では、船舶検査の現場で実施可能な 1 次検査としての蛍光 X 線分析方法 (XRF) 及び装置の開発結果を記述する。第 5 章では、最終的に有機スズ含有を確認するための 2 次検査としてのガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) について述べる。

2. 検査方法の検討

2.1 分析方法の比較検討

船舶検査に適用する分析方法には、(i) 現場の検査官が対応可能であること（化学分析の専門家を必要としないこと）、(ii) 結果が早期に得られること（対象船舶を待たせることなく結果がでること）、(iii) 試料のサンプリングに技術的及び法的問題が生じないこと（塗装の損傷がないか、あっても軽微であること）、(iv) 判定が明確であり、作業員間で個人的な相違を生じないこと（判定に専門知識を必要としないこと）、(v) シーラーコート及び上塗り塗膜が存在する場合に塗料下地中の有機スズ化合物の影響を受けない方法であること、及び(vi) できるだけ低コストであること等が必要とされる。

有機スズ化合物の分析手法としては、いくつかの方法が現実に使用されている^{1)~4)}。これらについて、主に船舶検査への適用性の観点から評価検討を行った。大別すると、物質の質量数や化学結合を分析することで化合物の物質自体を同定する方法と、スズ元素が含まれることを特定する方法がある。スズは、防汚物質以外として船底塗料に含まれることはまれであることから、スズが検出できればほぼ禁止物質である有機スズと考えてよいが、厳密には禁止物質でない可能性もあるため、法的に有効な方法としては何らかの物質特定を行う必要があると考えられる。以下で、各分析方法の特徴と検査への適用性の検討結果をまとめる。

(1) 物質を特定する方法

a) ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS)

〔概要・原理〕 ガスクロマトグラフと質量分析を連続して行う方法である。クロマトグラフでは、ガス化した試料を、物質への吸着度の違いにより生じるカラム内の移動速度の差で分離する。分離されたものをイオン化して電場または磁場中の挙動により質量数（分子量）を測定し、両方の情報を標準物質のデータと比較して物質を特定し定量する。

〔特徴〕 環境分析に広く用いられる方法で信頼性は高い。サンプルは微量でよいが、サンプルの前処理、分析、結果の解析には設備と経験を要する。

〔TBT 検査への適用性〕 物質特定では信頼性の高い方法であり、環境化学では標準的な TBT 分析として使用されている。しかし、可搬の装置はなく、前処理も必要なため船舶検査の現場では使用できず、専門機関で実施する必要がある。関連する手法であるガスクロマトグラフ炎光度検出器 (GC-FPD) 法では、ガスクロマトグラフ

の後の質量分析に代えて FPD による元素分析を行う。GC にあらわれる TBT の特徴的なピークに対応してスズ元素が検出される場合に TBT と同定される。GC-MS に比較すると装置が安価で、取り扱いも簡便であるため、広い普及のためには有力な方法である。

b) フーリエ変換赤外分光分析法 (FT-IR)

〔概要・原理〕 化学結合に対応する赤外光の吸収波長（通常は波長の逆数である波数を用いる）を分析することで、物質の構造を調べる方法で、おもに有機化合物の構造を調べるのに用いられる。

〔特徴〕 機器の操作は GC-MS に比較して簡便で、可搬型の装置もある。反射型の光学系 (ATR 等) を用いると試料の前処理が不要である。吸収波数の近いピークが多数あるため、FT-IR 単独で複雑な構造の物質を特定することは難しい。対象物質がある程度絞り込める場合や特徴的な結合を持つ物質については有力な方法である。

〔TBT 検査への適用性〕 アクリル系 TBT 塗料については、スズの結合は通常の FT-IR の波数範囲では難しいが、スズの結合による樹脂側の結合のシフト（たとえばカルボニル基の吸収ピークのシフト）として同定できる。しかし、TBT そのものの分析ではない間接情報であるため、TBT を特定するための裏付けデータが不足しており、元素分析等と組み合わせて実施する必要がある。使用される防汚塗料をすべてデータベース化することができれば、可搬型装置による現場検査にも適用でき、その場合は 2 次検査も不要であるが、塗料の種類は非常に多いため、実際にデータベースを整備することは困難であると思われる。

c) イオン伝導度スペクトロメトリ (IMS)

〔概要・原理〕 気相のイオン種を電場中で移動させて、その移動の速度によって分析する手法。

〔特徴〕 イオン移動度（イオンの移動速度と電場の強さの比）で測定する質量分析法である。通常の質量分析に比べて高感度であるといわれる。イオン源としてラジオアイソトープ (^{63}Ni 等) が用いられる。

〔TBT 検査への適用性〕 2001 年 10 月の外交会議で米国関係者から紹介された方法で、税関での薬物の検査等実績があり、現場での検査に適するとされる。わが国では実績がないので詳細は不明である。イオン源にラジオアイソトープを使用することから、放射性物質の取り扱いに厳重な制限があるわが国では使用が困難であると考えられる。

d) 免疫クロマト法 (抗原抗体反応)

〔概要・原理〕 対象物質に選択的に結合する抗

体及び2次抗体を利用して、試薬を用いた発色反応によりTBTを検出する。

〔特徴〕 操作は試薬（抗体物質）の添加と振とう等であり、複雑な機器操作はなく容易である。また、発色による識別判定は容易であり、比較的短時間に結果が得られる。

〔TBT検査への適用性〕 現時点でTBTに対して抗体反応を示す物質はなく、新たな抗体の開発が必要である。また、一般的な機器分析法とは異なり、検出したい個々の物質に対してオーダーメイドの検出方法であるため、法的な有効性を確保するためには、検査の精度について、十分な裏付けデータと学会での検証が必要になる。このため、実用化には多大の費用・時間を要する。

(2) スズ元素を検出する方法

以下の方法は元素分析であるから、塗膜中のスズを検出するものである。検出されたスズがTBT等の有機スズ化合物であるか、金属または無機スズであるかを特定するためには2次検査が必要になる。

a) 誘導結合プラズマ分析 (ICP)

〔概要・原理〕 不活性ガスを高周波でプラズマ化した炎中に試料を導入し、発光分光分析で元素を同定する。

〔特徴〕 元素分析法として検出感度がよく、信頼性が高い。

〔TBT検査への適用性〕 IMO/MEPCでドイツにより提案された方法である⁵⁾。元素分析としては優れた方法であるが、溶媒への抽出等の試料の前処理が必要である。また、ガスの供給が必要であるうえ、装置は可搬ではなく操作に熟練を要するため、現場検査には不適である。

b) 原子吸光分析 (AAS)

〔概要・原理〕 炎中に導入されたガス状の元素が吸収する光の波長により元素を同定する。

〔特徴〕 標準の元素分析法としてJIS等にも定められる方法である。たとえば、鋼に含まれるスズの分析方法としてJIS G 1257がある。

〔TBT検査への適用性〕 試料の前処理、操作の熟練等でICP分析と同様の問題がある。

c) 蛍光X線分析 (XRF)

〔概要・原理〕 試料にX線を照射し、発生する蛍光X線のエネルギー（または波長）を分析し、含まれる元素の特性X線のエネルギー（波長）から元素を特定する。

〔特徴〕 分析原理は明快で、すべての元素の特性X線のエネルギーが知られているため、信頼性が高い。定量分析における分析精度や検出限界は、X線のバックグラウンドのレベルと検出器の

分解能に依存する。溶媒への抽出等の試料の化学的な前処理が不要である。通常はX線源として、高電圧によりX線を発生させる管球を使用するが、ラジオアイソトープを使用する方法もあり、後者は装置が非常に小型化できる。

〔TBT検査への適用性〕 分析経験がなくても実施可能であり、装置もICPやAASと比較して小型化が可能で、また特別な付属品がなくてもよいという意味で、現場検査に適する方法である。ただし、市販の装置は汎用型であるため、塗膜検査のためには、操作性の改善とスズの判定を行うソフトウェアが必要である。ラジオアイソトープ線源の装置は管球型よりいっそう小型であり、可搬性がきわめて優れているが、放射性物質としての厳重な管理が必要であり、わが国では法規制上、現場使用はできない。

2.2 検査方法の提案

上記の分析手法の調査結果から、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) がTBTを最終的に特定するためにもっとも信頼できる方法であると考えられる。しかし、試料の複雑な前処理が必要であること等により現場検査には適用できない。物質を特定するためには、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) が、現場での検査に適用できるが、信頼性の確保のためにはデータベースの完備が必要であるなど、最終判断方法としての科学的根拠が弱い。このため、現状では、2段階の検査が必要であると考えられる。

そこで、図2-1のフロー図に示すような、2段階の分析を行う検査方法を提案した。この方法では、まず、1次検査（スクリーニングテスト）としてスズ元素の検出のみを船舶検査の現場で行い、スズが検出された場合に、試料をラボに送付して

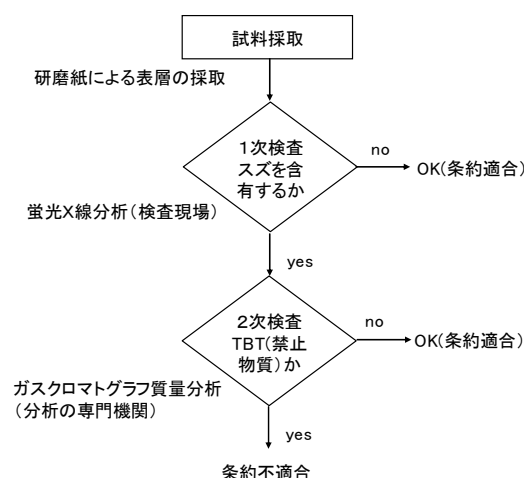


図 2-1 提案する塗膜検査フロー

禁止物質に該当するかどうかを判定する 2 次検査を行う。現在使用される有機スズ塗料は、トリブチルスズ (TBT) をアクリル樹脂に反応させたトリブチルスズアクリレート加水分解型防汚塗料が大半であると考えられ、スズは数% (2~4% 程度とされる) 含有される。また、禁止物質であるトリブチルスズ (TBT) またはトリフェニルスズ (TPT) 以外に船底塗料にスズが 0.25% 以上含まれることは禁止される有機スズ化合物以外にはない。したがって、元素としてのスズを検出することで禁止物質の含有をほぼ判定できる。

しかし、厳密には、スズ元素を含むことが禁止される有機スズ化合物を含むことを意味するわけではないので、必要に応じて、物質を特定するための 2 次検査を専門機関で実施して条約適合性を最終的に明らかにするシステムとした。実際には、検査現場において実施される 1 次検査でほとんどの条約適合船舶が明らかになるうえ、サンプルの送付を含め 1 週間程度の日数と高額のコストを要する 2 次検査の件数を大幅に低減できるという意味で、現場で 1 次検査を行うことの意義は大きい。

検査の具体的手順は以下になる。まず、検査官が、船体外板の防汚塗料の塗装表面から所定の手順で試料を採取 (サンプリング) する。採取した試料をスズ元素検査装置 (蛍光 X 線分析装置) の検出部に装着して分析を行うが、このとき機器の操作及び結果の判定はコンピュータにより支援される。結果はその場で得られ、スズの含有量が規定値より低い場合には適法であると判断する。一方、スズが規定値を超えて含まれる場合には禁止物質の塗布が疑われるため、必要に応じて試料をラボに送付し、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法により詳細な分析を行う。この 2 次検査には、試料の送付を含め数日から 1 週間程度の日数を要する。

このような 1 次検査に蛍光 X 線分析を用いるのは、可搬型装置がすでにあり、操作が容易かつ試料の前処理がほとんど不要であるためである。また、専門的分析機関で行う 2 次検査には、環境分析で用いられるガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) がもっとも確かである。いずれの分析も、厳密な意味での非破壊検査は困難で、船体からの塗料片の採取を行うことになる。船体損傷を避けるために、治具に貼付された研磨紙により、塗膜表面を薄く削り取る方法を考案した。

2.3 ドイツ提案との比較

ドイツは、2000 年の IMO 第 44 回海洋環境保護委員会 (MEPC 44) において、有機スズ含有

塗料を調べるための実用的な検査方法を提案している (MEPC 44/3/7)。提案では、検査方法の要件として、毀損の少ない試料採取方法、安価なスクリーニング試験及び必要に応じた法的に有効な分析の 3 つを挙げている。

まず、試料採取では、研磨剤を補助として用いて有機溶剤 (イソプロピルアルコール) により、汚れがなく乾燥した表面から、直径 3.5 cm の円上を、手で 15 秒間、塗膜を掻き取るという方法が提案されている。これにより採取されるのは 0.04 g 程度で、ばらつきは 0.02~0.08 g の範囲と報告されている。試料はスクリーニング用と 2 次分析用の 2 組を採取する。

スクリーニング試験では、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) 法で、スズの総量 (有機、無機、金属を問わず) を測定する。試料 (約 0.04 g) 中にスズが 100 µg 以上 (すなわち 0.25% 以上) あれば、2 次分析を行うこととしている。2 次分析は、本研究と同じく、GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析) 法で、有機スズ量の測定を行う。試料中に有機スズが 100 µg 以上あれば、TBT 塗布と判定する。ドイツで 200 隻の船にこの方法を適用したところ、スズ総量が 100 µg 以下の船舶は 78%、総量は 100µg 以上だが有機スズが 100 µg 以下の場合が 4% (この差が何によるものかは報告されていない。)、有機スズが 100µg 以上が 18% であったと報告されている。

この方法は、本研究の提案と本質的には同じ考えに立つ 2 段階分析法であり、ICP-MS と GC-MS の組み合わせは、化学分析の手法としては正統的で説得力がある方法である。しかし、ICP-MS は専門分析機関 (いわゆる分析ラボ) と専門技術者を必要とし、また前処理等に相当の時間を要するため、結果を得るのに数日は必要である。また、試料採取方法として溶剤を用いて塗膜を掻き取ることは、採取試料の量を正確に得ることが困難であると考えられ、分析精度に疑問が残る。実際、ドイツの提案は、分析専門家がサンプリングに出向き、ラボに持ち帰って分析を行うことを前提としており、検査現場で結論を得ることはできない。これに対して、本提案は現場で短時間で実施できる蛍光 X 線法を 1 次検査に用いることにしており、船舶検査の一環としての塗膜検査法としてはより実用的である。

3. 試料採取

3.1 採取方法の検討

蛍光 X 線分析では、原理的には X 線を直接船体表面に照射して分析することが可能であり、船体

損傷のない非破壊検査となりうる。しかし、現状では、測定ヘッドがかなり重い(数 kg)ため現場で船体に密着させるのは困難である。また、わが国の放射線に関する法規制によれば、装置周辺に管理区域を設定して十分な放射線遮蔽を施す必要があるため、船舶検査の現場には実質的に適用できない。そこで、船体表面の塗膜試料を採取(サンプリング)して分析を行う方式を検討した。

塗膜を採取する方法としては、(i) 蛍光 X 線分析及び2次分析に適した量と性状を有すること、(ii) 簡易かつ容易及び作業者間で個人的な相違を生じないこと、(iii) 船体の損傷程度が軽微で、法的問題が生じないことが必要である。また、(iv) 条約で認められたシーラーコート(過去に塗布された有機スズ系防汚物質の溶出を防ぐ目的で既存塗装の上に塗布されるコーティングで、その上に非スズ系防汚塗料を新たに塗装する。通常は、非水溶性の防食塗料で厚さ 100~150 μm 程度)が存在する場合に、シーラーコートの下に存在する古い塗料成分を採取しないことも要件となる。

試料採取法として、ナイフやスクレーパー等によるはく離採取、溶剤を使用しての溶解採取(ドイツ提案はこの方法)、研磨紙等による表面研削採取が考えられる。はく離採取は、十分な量の試料を確実に採取できるが、塗装の損傷が大きくまた下層の古い塗膜を採取する可能性がある。溶解採取は、化学分析を用いる場合には前処理の第1段階として扱うことができるが、溶解性が塗膜により異なることから、化学分析の専門家が実施する必要がある、船舶検査の現場への適用は問題がある。研削採取は、適当な研磨紙を選択すれば熟練を必要とせず実施でき、また塗膜表面の損傷も軽微に止めることができる。この方法は赤外分光分析(FT-IR)では使われており専用治具も販

売されているが、蛍光 X 線分析では使用実績がない。そこで、本研究では、研磨紙による方法について検討を進めた。

3.2 研磨紙による方法の予備試験

まず、研磨紙(サンドペーパー)での塗装試料の採取状況を調べるために、図 3-1 に示すように、アルミニウム製円板に研磨紙を貼付した採取治具を試作した。これは、蛍光 X 線分析装置の試料ホルダーに適合する寸法として直径 23 mm のアルミニウム製円板に、同じく直径 23 mm の円形に打ち抜いた耐水研磨紙を貼付して作製したものである。右の治具の中央部のやや明るい領域が塗膜の付着した部分である。

治具の仕様を検討するために、160 mm×160 mm の鋼板上に 100 μm 程度の膜厚の赤色の船底塗料を塗装した試験片を作製し、試作した採取治具による採取実験を行った。研磨装置(エンギス社 KENT-3)の回転円板上に塗装試験片を磁石で固定し、一定速度(30 rpm)で円板を回転させ

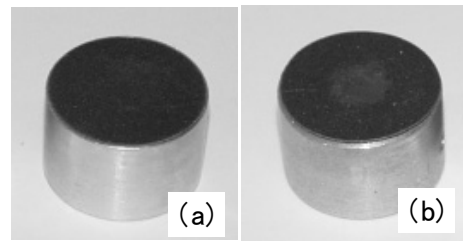


図 3-1 アルミニウム製採取治具
(a)研磨紙を貼付した治具(直径 23mm)
(b)塗膜採取後の治具

研磨機: エンギス社 KENT-3 研磨紙: #600
回転数: 30rpm 試験片: 160×160mm、膜厚: 100 μm

採取	回数	15		40		100		0
	時間(秒)	30		80		200		0
塗料の種類		SA	SB	SA	SB	SA	SB	-
採取面の形状	球状							
	傾斜	-	-					
	平坦	-	-					

図 3-2 試料採取試験の結果

つつ採取治具を塗装鋼板上に押しつけた結果を図 3-2 (研磨紙#600) に示す。少し明るくみえるのが採取された塗料で、暗い部分は付着しなかった研磨紙表面である (最右列は採取する前の研磨紙のみのもの)。採取治具の採取面を平面 (下段の「平坦」) とすると、塗料は周辺にのみ付着する傾向があった。一方、採取面が球面状 (上段の「球状」) または円錐面状 (中段の「傾斜」) では、中心部にも付着するようになり塗膜付着の総量も増大した。さらに、表中に示す SA、SB は塗装表面の耐磨耗性等の性質の異なる試料であるが、両者はほぼ同じ傾向を示した。

研磨紙粒度の条件では、粗い研磨紙(#120～#240)ではなめらかな摺動が得にくく、微粒(#400、#600)の方が採取が容易であった。ただし、摺動特性は表面状態に依存することから、海水浸漬後の塗膜では最適な粗さは異なる可能性がある。

スズ分析に十分な程度の量を採取できた場合 (採取面は球状) に塗膜表面に残された損傷深さを、表面粗さ計で測定した。図 3-3 は、採取軌跡を横切る方向のプロファイルである。図 3-3(a) 及び(b) (2 回回転及び 15 回回転) では損傷深さは数 μm で、塗装面の粗さと同等以下であり、塗装損傷の問題はなかった。図 3-3(c) に示す例は 100 回の回転をさせた後の表面である。このような過大な採取を続けた場合であっても損傷深さは 20 μm 以下であり、研磨紙による採取では通常の防汚塗料厚さ (150～250 μm) に比較して損傷量は十分小さいという結果が得られた。

3.3 採取装置の試作

研磨紙による採取は、上記の採取治具を手動で操作することで可能であるが、法的な検査の一環として実施する場合は、作業者間で個人的な相違を生じないものであることが必要である。そこで、研磨紙を貼付した治具を回転させて試料採取を行う装置を考案した。

試作した試料採取装置を図 3-4 に示す。採取治具は本体 (右側の透明円筒) の先端に 2 個取り付けられる。これらは、治具自体も回転 (自転) しながら中心軸を周回 (公転) する。このため、自転用と公転用の 2 個のモータ (出力 8.3 W と 8.0 W) を持ち、図 3-4 の左側の箱はその充電式の DC 電源である。先端が自由の場合には採取治具は透明アクリル円筒形フードの下面より 15 mm 突出しており、円筒の下面を塗装面に密着するよう押しつけるとバネで荷重が与えられる。荷重は 2.3 N～11.5 N の範囲で調整可能である。本体の外形寸法は、直径 200 mm、高さ 300 mm

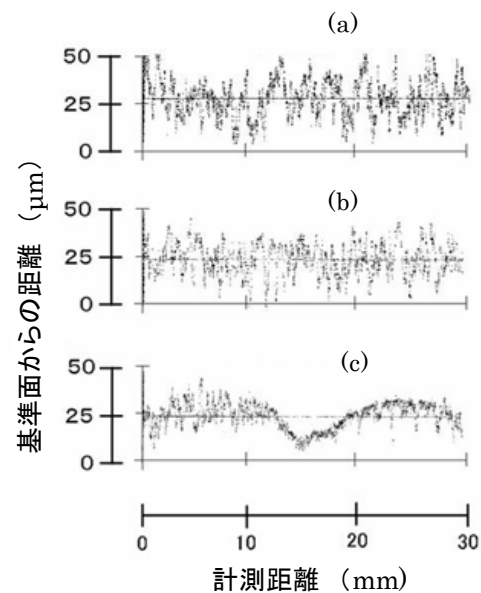


図 3-3 試料採取後の塗膜表面の形状
(a)2 回転後、(b)15 回転後、(c)100 回転後

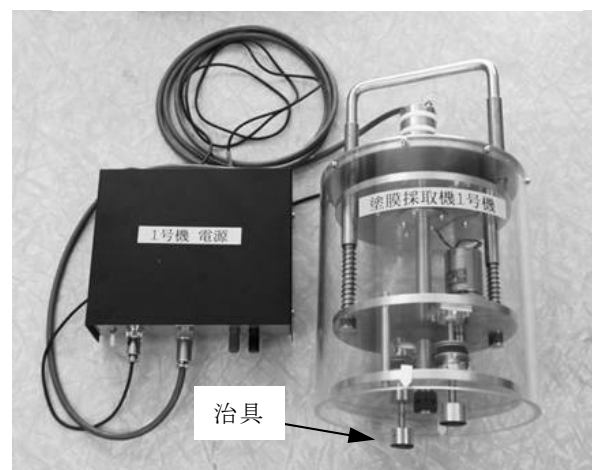


図 3-4 試作した試料採取装置



図 3-5 実船による試料採取の実地試験

であり、重量は 5.5 kg である。本体下面を船体塗装面に押しつけて保持し、電源を投入すると公転軸が 1 回転して自動停止するようリレー回路を設定した。

図 3-5 は、修繕船に対してドライドックで試料採取の実地試験を実施した際の写真である。対象船舶は 40,000 GT の自動車専用船であり、上記の手順に従って船底部からサンプルを採取することができた。図 3-6 は、採取した後の塗装表面の写真である。採取した痕跡は残っているものの、塗装の損傷はきわめて軽微であり、膜厚減少は塗膜の表面粗さのばらつきの範囲内であった。

蛍光 X 線分析では、照射面内の試料の量が分析強度に影響する。そこで、押しつけ荷重は 2.3 N (0.235 kgf) ~ 11.5 N (1.17 kgf) の間で、治具表面の曲率半径は、66 mm ~ 132 mm の範囲で、また研磨紙の番手では #80 ~ #600 の範囲で採取条件を変化させて塗装鋼板 (TBT アクリレート系塗料) から試料採取を行い、採取された塗料の質量を測定し、再現性よく一定量が採取される最適条件を調べた。

図 3-7 に採取量と採取条件の関係を示す。図 3-7(a) は、採取量と荷重の関係である。研磨紙が粗い (#80 ~ #240) と、荷重による採取量の変化が大きく、採取量は荷重を増すほど増加する傾向を示し、ある程度以上荷重が大きくなると研磨紙が剥離した。一方、細粒の研磨紙 (#400 ~ #600) では、採取量は荷重にあまり依存せず比較的安定している。図 3-7(b) には、研磨紙の砥粒粗さ (番手) と採取量の関係を示す。研磨材が粗粒の (番手が低い) 場合に、採取量が增大する傾向があった。しかし、細粒の場合、採取量は 3 mg ~ 4 mg と少ないもののほぼ一定値で安定しており、再現性を確保するためには細粒の研磨紙が望ましいと考えられる。図 3-7(c) は、#400 の研磨紙の場合の治具表面の曲率半径と採取量の関係である。採取面の曲率半径は、採取量にあまり影響しないが、半径が大きいほど (平面に近いほど) 荷重による差が小さく、安定している。

これらの結果から、比較的安定して採取できる条件は、研磨紙 #400 を標準として #240 から #600 を塗膜状態に応じて適宜使用するものとし、荷重は 9.8 N ~ 11.5 N、表面曲率半径は 132 mm (比較的曲率が小さい) 付近であるとの結論を得た。また、条件を最適化しても直径 24 mm の採取面全体に均質に採取することは困難であったので、再現性が得られるように、採取面直径を 10 mm に変更した。蛍光 X 線分析における X 線照射面積は小さくなるが、同じ寸法の標準試験片を用いて検量線を作成して補正することにより分析



図 3-6 試料採取後の船体表面

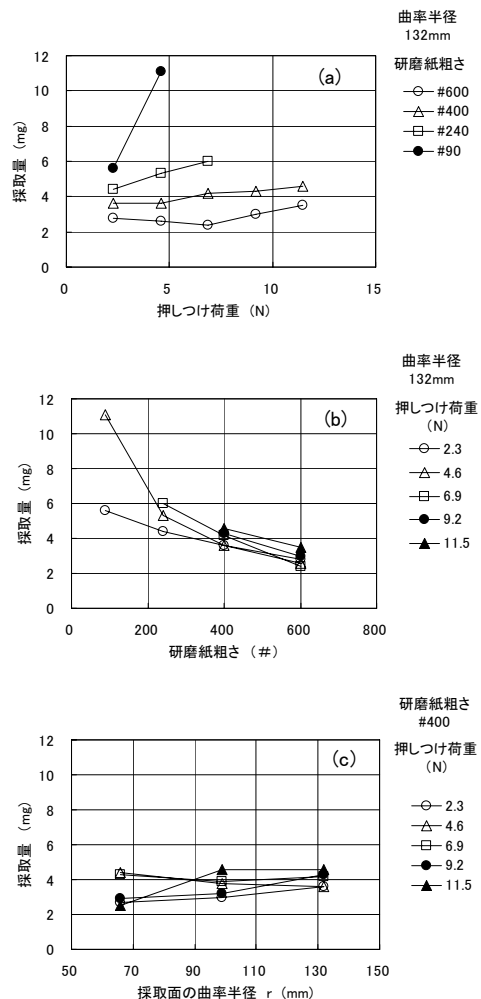


図 3-7 採取条件と採取量の関係

(a)荷重と採取量の関係、(b)研磨紙粗さと採取量の関係、(c)表面の曲率半径と採取量の関係



図3-8 小型軽量化した試料採取装置(左)、ハンドドリルをベースに電源を一体化し、かつ片手で操作できる。船底からの採取の様子(右)。

精度を確保できると考えられる。

3.4 採取装置の改良試作

これらの結果をもとに、また、検査官の意見も取り入れて、小型化と操作性の向上を目的として試料採取装置の改良を行った。

- (i) 遊星機構により 1 個のモータで公転と自転の両方を駆動する機構を採用する。
- (ii) ハンドドリルをベースとすることにより、電源を一体化するとともに片手持ちとする。
- (iii) 採取量を十分確保するために、自動停止の回転数を適宜設定できるようにする。
- (iv) はめ込みのみで試料採取装置への取り付けを可能とするために、採取治具を円板から角柱に変更する。
- (v) 統計処理に多数の試料が必要であるため、同時に 3 個を採取できるようにする。
- (vi) 採取者が採取の様子を観察できるように、円筒の背面を透明にする。

試作した改良機の外観を図 3-8 に示す。ハンドドリルの本体回転軸に試料採取治具を取り付けて製作されており、全長 380 mm、高さ 300 mm、重さ 4.5 kg、治具回転部のフード直径は 165 mm である。採取治具は 3 個取付けることができ、治具取り付け部を補強して剛性を確保した。採取治具は、図 3-9 に示すように、アルミニウム（純アルミニウム）製の角柱（採取面は 10 mm×10 mm）で、採取面はわずかに凸面（曲率半径 132 mm）となっている。この面に耐水研磨紙（＃240～＃600）が貼付されている（図の右側）。図の左側は採取後の状態である。研磨紙の粗さは、塗膜性状により選択され、乾燥した硬い塗膜には粗い研磨紙が、湿潤状態でやや軟質の塗膜には細粒の研磨紙が適する。また、図 3-10 に示すように、

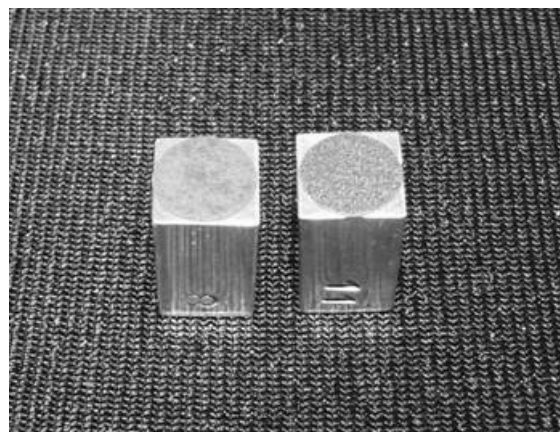


図 3-9 角柱型の採取治具：左は採取後

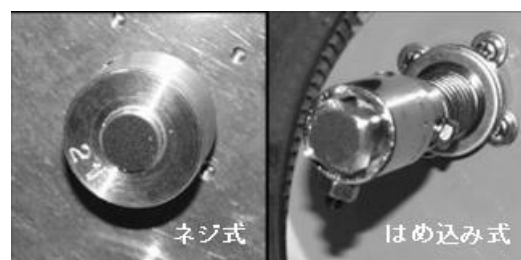


図3-10 治具取付方式の変更

(a)当初ねじ止め方式

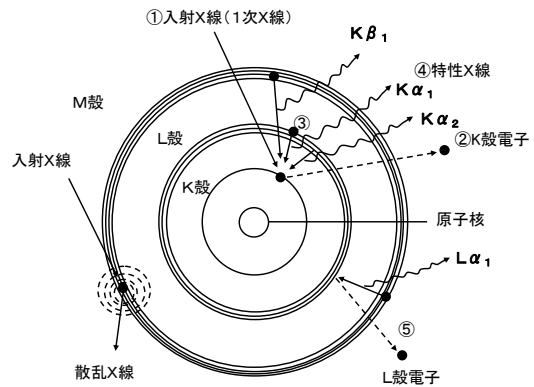
(b)角柱型に対応しはめ込み式

治具の取付をはめ込み式にして作業能率の向上を図った。

1 次検査で規定量（0.25%）以上のスズが検出された場合に実施されるガスクロマトグラフ質量分析（GC・MS）では、採取した塗膜試料から防汚剤成分を溶媒へ抽出することが必要である。研磨紙に付着した試料では、研磨紙に含まれる有機物質が同時に溶媒に抽出され、分析の妨げになる。そこで、GC・MS 用の試料採取のために、研磨紙を用いなくて採取することが望ましく、角柱治具

の採取面をサンドブラスト加工により粗面化し、この面に直接塗膜を採取する方式を検討した。

角柱に研磨紙の場合と同じ純アルミニウムを用いると、硬度が低いため表面が摩滅し、十分な量の採取ができなかった。そこで、より高硬度のアルミニウム合金（A7075-T6:5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.3Cr、溶体化一時効硬化処理材）で治具を製作した。なお、この合金は、電子プローブマイクロアナライザ分析（EPMA）によりスズを含まない（スズのピークが検出されない）ことを確認した。採取に当たっては、取り付けられる3個の治具の内、1個をGC-MS用のアルミニウム合金製とし、残りの2個を蛍光X線分析用の研磨紙貼付タイプとすることで、2次検査の試料を確保することができる。



①入射X線（1次X線）②K殻電子③L殻電子のK殻へ遷移④特性X線（ $K\alpha$ 線）
⑤L殻電子の励起からM殻電子のL殻への遷移

図4-1 蛍光X線分析の原理

4. 蛍光X線分析法による1次分析

4.1 蛍光X線分析の原理と装置構成⁶⁾

蛍光X線分析（XRF）は、試料にX線を照射したときに試料側から発生する2次X線（これを蛍光X線という）のエネルギー（または波長）を分析して元素を特定する手法である。この手法は、他の分析方法にくらべ、分析原理が明快で、すべての元素について、発生する特性X線のエネルギーが知られているため、元素分析としての信頼性が高いという特徴を有する。また、試料がmgオーダーの微量でも可能であり、溶媒への抽出等の試料の化学的な前処理が不要である。定量分析における分析精度や検出限界は、X線のバックグラウンドのレベルと検出器の分解能に依存するが、一般に0.1%のオーダーまでは可能である。分析操作は比較的簡単で、材料分析または化学分析経験がなくても実施可能であり、装置も小型で特別な付属品がなくてもよいという意味で、現場検査に適する方法である。これらの理由により、現場での実施も想定される1次分析の手法として蛍光X線分析を選定した。

図4-1に蛍光X線発生を示す。原子にX線が入射すると一部の軌道電子が励起されて軌道に空孔ができる。エネルギー準位のより高い外殻の電子が空孔のある軌道に遷移するときに、過剰なエネルギーを電磁波（光子）として放出する。この電磁波は、正確に軌道エネルギーの差に相当する固有のエネルギー（波長）を持ったX線であり、特性X線または固有X線とよばれる。1種の元素に対して、遷移する軌道により異なるエネルギーを持つ複数の特性X線があるが、最内殻のK殻にエネルギー的に上位のL殻の電子が遷移する場合に発生する特性X線を $K\alpha$ 線、M

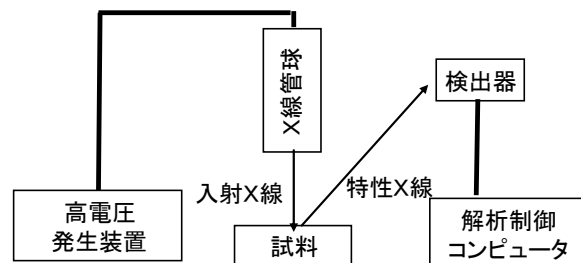


図4-2 分析装置の構成

殻からL殻への遷移を $L\alpha$ 線と呼び、これらの強度が高い（放出される光子の数が多い）ために分析にもっともよく用いられる。

図4-2に、蛍光X線分析装置の構成を示す。装置主要部は、X線管球とその電源、特性X線の分光器（検出器）からなる。励起源（プローブ）としてのX線は、測定したい特性X線が発生させるのに必要な励起エネルギーを超えるエネルギーが必要であり、実用的には10keVから40keVのX線が用いられる。励起X線発生のためには制動放射X線のような連続X線を用いることができるため、所要の電源は励起X線エネルギーと同等の10kVから40kV程度である。ただし、X線管球から発生する特性X線が分析対象の特性X線の波長と重複しない管球を選択する必要がある。一般に、高エネルギーの特性X線を分析の方が波長の近似する妨害X線の影響も少なく分析精度がよくなるという傾向がある。

4.2 装置の概要

(1) 分光方式と検出器

X線の波長とエネルギーは反比例の関係（エネルギー[keV]=1.24/波長[nm]の関係がある）で対応するため、どちらを測定してもよい。市販の蛍

光 X 線分析装置にも、回折結晶を用いた波長分散型の分光方式と、X 線検出器によるエネルギー分散型分光の二つの方式がある。波長分散型は光路を長くとる必要があり、また回折結晶の駆動のために装置が大型・高価になるが分解能が優れている。しかし、光路が長いこと比較的低エネルギーの X 線では空気による減衰が大きく、装置内部を真空に保つための真空ポンプが必要となり可搬性は乏しい。一方、エネルギー分散型は装置がコンパクトであり、また、X 線の光路を短くできるため、大気中の測定でも大気による減衰の影響を小さくできるという特徴を有する。このため、現場検査も想定する 1 次検査用機器としては、エネルギー分散型の検出器をもつ方式が適する。

エネルギー分散型検出器には、半導体検出器 (SSD)、Si-PIN フォトダイオード検出器 (Si-PIN) 及びシリコンドリフトチャンバー検出器 (SDD) がある。卓上型の装置で広く用いられる SSD 方式は、分解能は優れている (Mn-K α 10⁵cps 時の分解能が 160 eV) が、装置が大型になるだけでなく、液体窒素による冷却が必要である。Si-PIN と SDD は電子冷却 (ペルチェ素子による冷却) で使用でき液体窒素が不要な検出器である。Si-PIN 方式はエネルギー分解能がやや低い (250 eV) が、近年開発された SDD 検出器は、エネルギー分解能が 170 eV 程度で SSD とほぼ同等である。

ペルチェ冷却方式の Si-PIN による分光分析結果例として、モリブデン (Mo) 管球を用いて 20 kV、250 μ A で 2 種類の TBT 系塗料を分析した結果を図 4-3 に示す。試料 A は、質量割合でスズ (Sn) が 2.99%、カルシウム (Ca) が 1.08% の塗料を塗布したものであり、試料 B は同じ試料の海水浸漬後の塗膜である。図 4-3(a) に示すように、Sn-L α 線 (3.44 keV) と Ca-K α 線 (3.69 keV) のピークがかなり重なっている。一方、図 4-4 に示す SDD による試料 A に対する分析結果では、Ca-K α 線と Sn-L α 線は図 4-3(a) より明確に分離されている。スズ濃度が低い場合、Si-PIN 方式では分解能が不足することがより顕著に示される。図 4-3(b) の試料 B は、TBT の海水への溶出のために Sn 濃度が試料 A より低い試料であるが、Sn-L α 線は Ca-K α 線の裾と重なって識別できなくなっている。したがって、スズの定量分析には少なくとも SDD 方式程度の分解能が必要と考えられる。

(2) 機種を選定

以上の問題点を考慮して、検査機器のプロトタイプ試作のための方式と機種を選定した。まず、

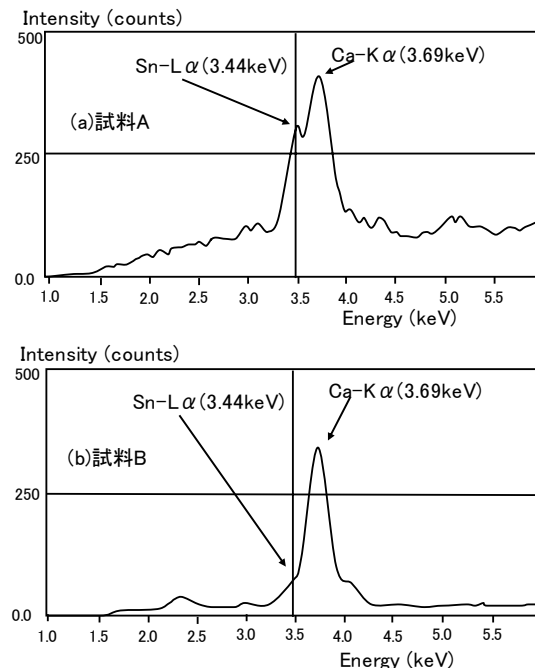


図 4-3 Si-PIN 型の検出器による有機スズ系塗料の分析例 (a) 新規塗装表面
(b) 浸漬試験後の塗膜表面

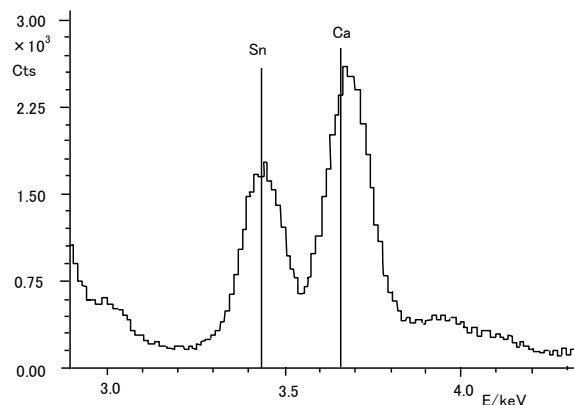


図 4-4 SDD 検出器による防汚塗料の分析例 (Sn-L α 線付近)

X 線の分光方式は、装置が小型になるエネルギー分散方式とした。検出器としては、現場検査では補給が困難な液体窒素等の不要な方式であり、かつエネルギー分解能の高い SDD 方式とした。また、試料の量が少なく (数 mg 程度)、微量 (0.1% のレベル) 成分を検出する必要があることから、管球から発生するノイズ (おもに連続 X 線のバックグラウンド) を低減する機構が必要である。これらの仕様を満たす装置として、卓上型蛍光 X 線分析装置 XEPOS (Spectro/理学電機工業) を選定した。調査開始時点では SDD を装備した可搬型装置は市販されていなかった。選定

表 4-1 蛍光 X 線分析装置(XEPOS)の仕様

X線管球	パラジウム(空冷式)		
管球電圧(kV)	25	50	45
管球電流(mA)	1	0.5	0.6
2次ターゲット	HOPG(グラファイト)	アルミナ	モリブデン
検出器	シリコンドリフト検出器(SDD)		
エネルギー分解能	170eV(Mn-K α 、10 ⁵ cps)		
電源	AC100V		
寸法/重量	600(W)×690(D)×320(H)/50kg		

した装置は卓上型であるが、自動車による持ち運びが可能で、100V 電源が供給されれば屋外でも使用できるため、現場検査にも対応できるものと考えられる。

選定した蛍光 X 線分析装置 (XEPOS) の仕様を表 4-1 に、本体及び制御用コンピュータの概観を図 4-5 に示す。



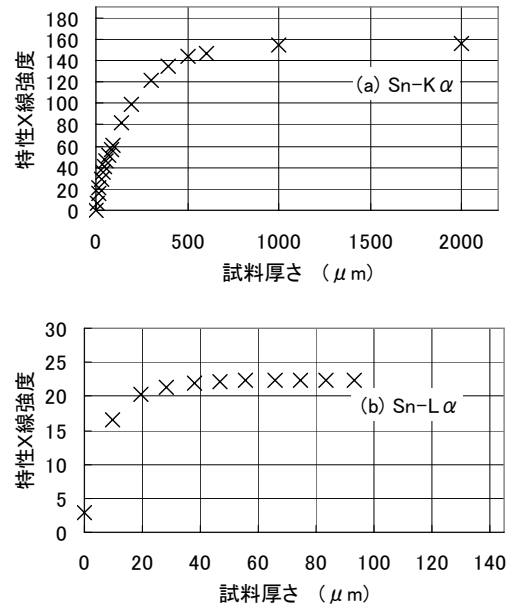
図 4-5 塗料検査装置の外観:本体(左)及び制御用コンピュータ(右)

4.3 分析対象 X 線の選定

(1) 特性 X 線の種類と特徴

スズ (Sn) の分析に用いる特性 X 線としては、Sn-K α 線 (エネルギー25.275 keV、波長 0.049 nm) と Sn-L α 線 (エネルギー3.444 keV、波長 0.3600 nm) の 2 種類がある。K α 線は、近いエネルギー値を持つ妨害 X 線がなく、定性分析に適する。しかし、エネルギーが高いため、プローブ X 線の高エネルギー成分のみが励起に寄与するため励起効率が低いこと、及び薄い半導体検出器を透過する率が高く検出効率が低いために、含有量が低い場合には感度が十分に得られない。一方、L α 線は、比較的低エネルギーであるため検出器の感度は良いものの、Ca-K α 線 (3.692 keV、0.3358 nm)、K-K α 線 (3.315 keV、0.3741 nm)、Ar-K α 線 (2.958keV、0.4192 nm) 等が近いエネルギーを持ち、これらとの分離が可能なだけの検出器の分解能が必要である。このなかで、カルシウム (Ca) は硫酸カルシウムが塗膜顔料として含まれ、アルゴン (Ar) は装置内部の大気に含まれている。カリウム (K) は通常、船底塗料にはほとんど含まれておらず、影響は少ない。なお、プローブ X 線の 2 次ターゲットとして、Sn-L α 線には湾曲グラファイト分光結晶 HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ターゲットを用い、Sn-K α 線に対してはアルミナターゲットを用いる。

K α 線と L α 線のもう一つの違いは、分析対象とする領域の深さである。分析深さは、主に特性 X 線の物質中を透過できる距離で決まり、試料の組成と対象とする X 線のエネルギーに依存する。図 4-6 は、試料厚さと得られる特性 X 線強度の関係をシミュレーションで推定した結果である。

図 4-6 試料厚さと X 線強度の関係
(a)Sn-K α 線、(b)Sn-L α 線

横軸は試料の厚さ、縦軸は得られる特性 X 線強度で×印で強度を表している。図 4-6(a)の Sn-K α 線では、試料厚さ 1 mm 程度まで特性 X 線強度が増加しているが、図 4-6(b)の L α 線では 30 μ m 程度で飽和している。これは K α 線では 1 mm まで X 線が透過することを示しており、試料厚さがこれ以下の場合には X 線強度は試料厚さに依存することになる。一方、L α 線の分析では試料は数十 μ m の厚さで十分であることを意味している。

蛍光 X 線分析に求められる分析内容は、採取さ

表 4-2 塗膜のスズ量の分析結果

サンプル 記号	スズ含有量 (mass%)				原子吸光 分析
	蛍光X線分析				
	分析値	平均	標準偏差		
SA	2.087	2.05	0.03	2.2	
	2.055				
	2.014				
SB	2.746	2.69	0.04	2.6	
	2.683				
	2.644				
GB	—	0.15	—	—	

れた試料中にスズが 0.25%以上含まれるかどうかを明確にすることである。分析に伴う誤差には、塗膜自体のばらつき（含有量の塗膜内部の面内方向及び膜厚方向の分布、表面からの溶出による欠乏層の形成等）、試料採取のばらつき（採取量及び治具表面への付着状態の分布）、検量線作成に際しての標準試料の含有量の誤差、装置の誤差等がある。これらの誤差要因のなかで、おもに試料採取のばらつきの影響を明らかにするために、防汚塗料の塗装板を用いて試料採取と分析を行い、実験的な検討を行った。

検討には、3 種類の塗膜を用いた。塗膜 SA 及び SB は TBT 含有防汚塗料を鋼板に塗装したもの、塗膜 GB は非 TBT 系防汚塗料をガラス板に塗装したものであるが、銅系防汚剤（亜酸化銅）の不純物として微量のスズが含まれている。スズの含有量は 2 通りの方法で求めた。まず蛍光 X 線法として、試料 SA 及び SB は鋼板から削り取った粉末 100 mg 程度を成形して検査用 X 線分析装置の内部標準を用いて定量分析を行い、試料 GB については、波長分散型蛍光 X 線装置（理学電機工業 ZSX 100e）でファンダメンタルパラメータ法により内部標準を用いて分析した。2 つ目の方法として、比較のために試料を溶媒に溶解させて原子吸光分析を行った。これらの結果を表 4-2 に示す。

検査用 X 線分析装置の分析領域は直径約 23 mm の円形である。本来は、直径 23 mm の範囲である程度の厚さ（数十 μm ～1 mm）まで均質な試料が必要であるが、第 3 章で報告したように、このサイズで均質に採取することは困難である。本装置では、試料ステージの中心約 10 mm 程度の領域の X 線照射強度が高いことから、直径 10 mm の治具を用いて採取した。採取した試料質量とスズ特性 X 線（La 線及び Ka 線）強度の関係を図 4-7 に示す。スズ特性 X 線強度は、Ka 線（図 4-7(b)）では概ね採取重量と比例関係を示すが、La 線（図 4-7(a)）ではサンプル質量が 4～5mg をこえると X 線強度があまり変化しな

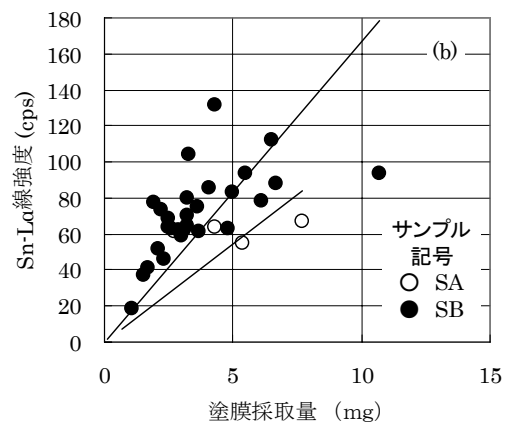
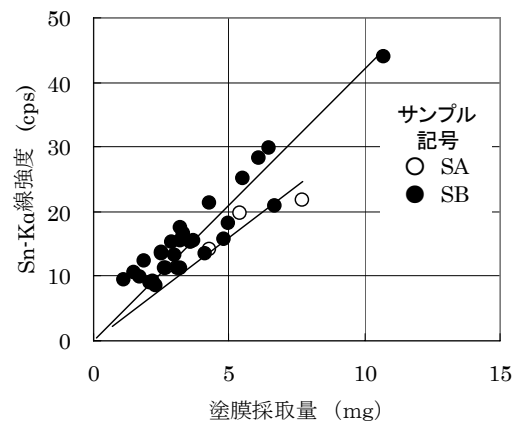


図 4-7 採取量と X 線強度の関係
:(a)Sn-Kα 線、(b)Sn-Lα 線

い。これらは、Ka 線では X 線浸透深さが大きいいため、試料の均一性に関係なく単純に質量に比例するのに対して、La 線では分析深さが浅いために、少量で X 線強度が飽和するためである。

Ka 線を対象とする場合は、X 線強度が試料質量に比例するため補正が必要である。比較的よい比例関係があるため、補正ができれば精度のよい測定が可能である。しかし、検査現場で 0.1 mg のオーダーの質量測定を行うことは現実ではないため、コンプトン散乱 (Compton scattering) 等を利用して X 線分析のなかで補正する方法を検討した。しかし、採取される塗膜量が数 mg 程度の場合、Sn-Kα 線の感度が低くすぎるため、微量な Sn の定量に用いるには困難であった。

一方、La 線は、採取量が 3～4 mg で強度がほぼ飽和し、試料採取量に依存しなくなる。したがって、ある程度（この場合 4 mg 程度）以上の試料量が安定して採取できるなら、採取量の影響を受けることなく検量線法を使って Sn-Lα 線でスズ量を推定できると考え、分析対象を Sn-Lα 線とすることにした。

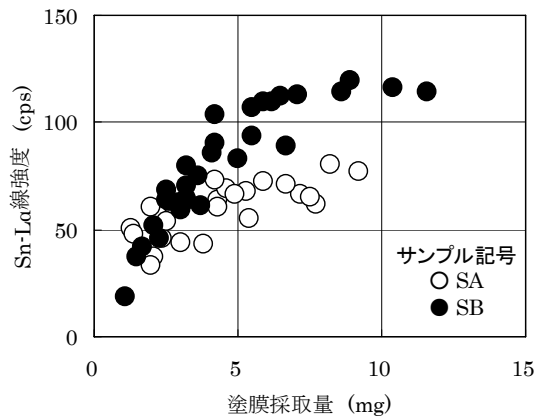


図 4-8 改良した治具を用いた場合の採取量と Sn-Lα 線の強度

(2) 検量線の作成

次に、改良した採取装置を用いて、再度、採取量と X 線強度 (La 線) の関係を調べた。その結果を図 4-8 に示す。採取が比較的均質になったこともあり、採取量に対する X 線強度のばらつきは図 4-7 の結果より抑えられ、採取量が 4 mg 程度までは X 線強度は採取量に依存したものの、4 mg を超えるとほぼ一定値になった。

手動で注意深く採取して $4 \pm 0.1 \text{ mg}$ のサンプルを作製したサンプルを標準試験片として図 4-9 に示す検量線を作成した。Sn-Lα 線強度は、スズ濃度に比例する。すなわち、標準試料を 4mg 採取したサンプルによる検量線では、Sn の濃度 F_{Sn} (%) と Sn-Lα 線強度 $I_{\text{SnL}\alpha}$ (cps) の関係は次のように表される。

$$F_{\text{Sn}} = 3.6 \times 10^{-2} \times I_{\text{SnL}\alpha} \quad (4.1)$$

図 4-8 に示す試料 SB のデータをこの検量線を使ってスズ含有量に変換した結果を表 4-3 に示す。試料 SB についての全てのサンプルを対象とすると、スズ濃度の平均値は 2.56% であり、標準偏差は 0.82 であった。付着に偏りがみられるなど採取状態の悪いサンプルを除き、さらに採取量が 4 mg 以上のサンプルのみを対象とすると、平均値は 3.45%、標準偏差は 0.68 となった。試料の質を現場で測定することは技術的には可能であるが、1 工程作業が増え、現場検査としては現実的ではない。しかし、正確なサンプル量がわからなくても、全面に均質に塗膜が付着したかどうかではほぼ判断でき、ある程度慣れた検査員であれば容易に行うことができる。すなわち、採取状況の悪いサンプル (極端に偏ったサンプリング状態等) の試料を、検査員の判断で除外すれば、サンプル量による誤差を小さくすることができる。

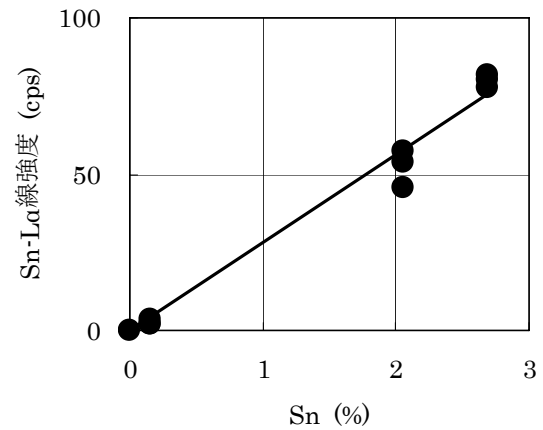


図 4-9 Sn-Lα 線に関する検量線

表 4-3 採取試料のスズ量への換算結果

(a)全試料

試料番号	試料重量 (mg)	スズ量 (mass%)
1	4.2	3.24
2	5.5	3.36
3	6.7	3.18
4	10.7	3.37
5	2.2	2.65
6	4.8	2.28
7	3.3	3.73
8	3.8	1.96
9	4.3	4.72
10	6.2	2.83
11	6.1	2.82
12	6.5	4.03
13	4.4	1.83
14	5.0	3.00
15	2.5	2.29
16	2.3	1.65
17	3.1	2.24
18	2.1	1.86
19	4.1	3.07
20	1.1	0.66
21	1.5	1.35
22	3.0	2.12
23	3.2	2.31
24	3.2	2.87
25	2.5	2.46
26	3.7	2.20
27	1.7	1.49
28	2.6	2.27
29	3.2	2.53
30	3.6	2.70
31	2.9	2.25
平均		2.56
標準偏差		0.82

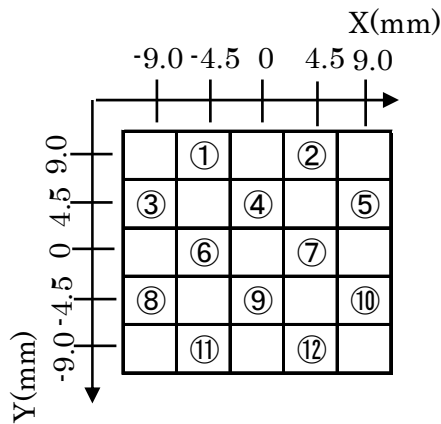
(b)採取面の試料分布の悪いもの及び4mg未満の試料を除外した場合

試料番号	試料重量 (mg)	スズ量 (mass%)
2	5.5	3.36
3	6.7	3.18
9	4.3	4.72
11	6.1	2.82
12	6.5	4.03
14	5.0	3.00
19	4.1	3.07
平均		3.45
標準偏差		0.68

(3) 塗膜中のスズ濃度分布

表 4-3 あるいは図 4-7 のデータからは、採取量の多少に起因するばらつきだけではない問題が示唆される。その理由として、塗膜自体にスズ濃度

表 4-4 塗装板表面各部でのスズ量の分布



計測位置(mm)			蛍光X線強度(cps)		
番号	X	Y	Sn-La	Sn-Kα	Ca-Kα
①	-4.5	9.0	3.303	0.838	0.354
②	4.5	9.0	3.434	0.894	0.300
③	-9.0	4.5	3.275	0.869	0.369
④	0.0	4.5	3.255	0.942	0.287
⑤	9.0	4.5	3.299	0.941	0.303
⑥	-4.5	0.0	3.229	0.932	0.295
⑦	4.5	0.0	3.303	0.977	0.300
⑧	-9.0	-4.5	3.145	0.924	0.310
⑨	0.0	-4.5	3.308	1.007	0.280
⑩	9.0	-4.5	3.259	1.008	0.268
⑪	-4.5	-9.0	3.073	1.034	0.284
⑫	4.5	-9.0	3.131	1.099	0.294
平均			3.251	0.955	0.304
標準偏差			0.097	0.074	0.029
最小値			3.073	0.838	0.268
最大値			3.434	1.099	0.369

の分布があることが考えられるため、塗膜内部のスズの測定を試みた。まず塗装面内の分布を調べるために、塗装板 SB を波長分散型蛍光 X 線装置のマッピング機能（範囲 18mm×18mm）によって、直径 3mm の視野制限スリットによりプローブ X 線のビーム径を絞って分析を行った。測定は、Sn-La（測定深さ 40 μm）のほか、比較のために Sn-Kα（測定深さ 1 mm）及び Ca-Kα（測定深さ 40 μm）も行った。その結果は、表 4-4 に示すようにスズの強度の差は±10%以内で、平面的なばらつきは Ca に比較してあまり大きくはなかった。

つぎに、塗膜表面を薄く研磨除去しつつ分析を繰り返す方法で、深さ方向の分布を調べた。なお、試料の膜厚は約 100 μm であり、Sn-La と Ca-Kα に対しては十分な厚さがあるが、Sn-Kα では下地金属まで X 線が透過している。その結果を図 4-10 に示す。Sn-Kα は 12 μm 研磨した場合で 25%程度低下した。Sn-Kα は測定深さは約 1 mm と深く、このような薄膜では膜厚に依存するため研磨するに従って X 線強度は減少する。一方、La 線はこの範囲では厚さ変化の影響を受けないにもかかわらず、Kα 線に近い率で強度が低下している。これは組成の影響であると考えられ、最表層ではスズの濃度が高くなっていると推測される。La 線の低下が厚さの減少のみの影響ではな

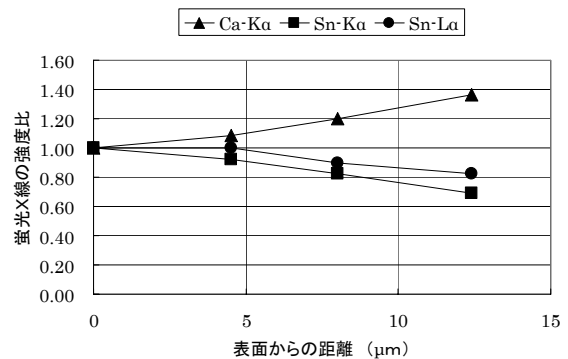


図 4-10 深さ方向のスズ量の変化

いことは、透過深さが同じく 40 μm 程度である Ca-Kα で強度が低下していないことから裏付けられる。

上の結果から、最表層と内部ではスズ濃度が異なり、最表層の方が高濃度であることが推測される。一方、表 4-3 のデータでは、同一塗装板から繰り返し採取したため、表層から採取された試料と内部からの試料が存在することがデータのばらつきの一因と推測される。これは、測定にはある程度のばらつきが必然的に伴うことを示唆するが、本測定は、塗膜中のスズ含有量を正確に知ることが目的ではない。スズ量の分布を詳細に調べる必要はなく、ある程度、多数のサンプルを統計的にして平均値を求めることで、判定することができ

る。

4.4 低濃度のスズ分析

上で得られたスズ濃度の分析値に対して、判定基準に従い 2 次検査の必要性を判断する。この場合、条約の検査ガイドラインの要請はスズ量が 0.25%未満という基準であり、条約の適用にあたっては 0.25%付近の精度が重要である。そこで、1%以下の低濃度の分析精度について検討した。

(1) バックグラウンド処理 (S/N 比の確保) 及び妨害 X 線の分離

試料の量が少なく (数 mg)、低濃度 (0.1% のレベル) 成分を検出する必要があることから、対象とする特性 X 線の励起効率の高くなるエネルギーのプローブ X 線を用いるとともに、分析 X 線の信号・ノイズ比 (S/N 比) を確保することが重要である。このため、本装置では、制動放射連続 X 線によるバックグラウンド等の X 線管球側から発生するノイズを低減する機構として、図 4-11 に示す 2 次ターゲットを用いた偏光光学系が採用されている。これは、2 次ターゲットにおける散乱線 (蛍光、パークラ散乱、回折による 2 次 X 線) をプローブ X 線 (励起源) とするシステムであり、測定スペクトルに対するバックグラウンドが通常の直接励起式のエネルギー分散型と比べて低減されるため、検出限界が低く微量成分の分析が可能となっている。スズの La 線分析では、2 次ターゲットに湾曲グラファイト分光結晶 (HOPG) を用いるが、これにより Pd 管球からの X 線 (特性 X 線と連続 X 線) を 2 次ターゲットによる回折により単色化してプローブ X 線としている。回折線には高次線が含まれ、Sn-L 線の励起のためには、主に (004) 面の回折線が寄与している。これにより、回折線近傍以外のエネルギーに対してはノイズが大幅に低減し、低エネルギー範囲のスペクトルの感度を改善している。

湾曲グラファイト結晶 (HOPG) による回折線を励起源とすると、Sn-L 線の励起に寄与する (004) 面の回折線の他に、弾性散乱による Pd-L 線 (2.838 keV) が照射されるため、その散乱線がノイズとして検出される。本来、Pd-La 線のエネルギーは、分析対象の Sn-La の 3.444 keV に比較して十分エネルギーレベルが低く、スペクトルは十分に分離できる。しかし、分析対象のスズは試料が数 mg と少量であり、かつ含有量が 0.1% 程度の微量が問題であるため、X 線管球からの特性 X 線である Pd-L 線に対して分析線の Sn-La 線の強度が小さい。このため、図 4-12 に示すように、Sn-La 線のバックグラウンド強度

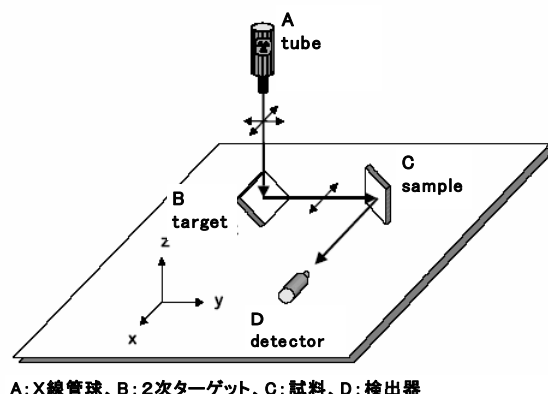


図 4-11 2 次ターゲット方式の光学系

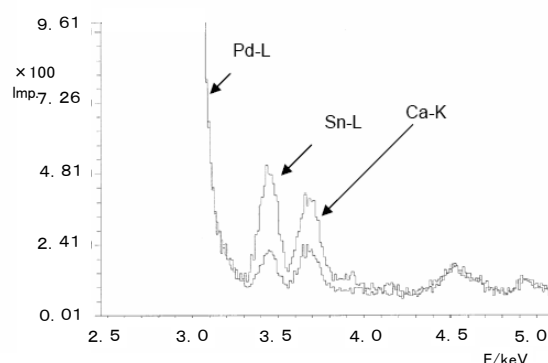


図 4-12 スズ量が低い場合の Sn-La 線付近のスペクトル

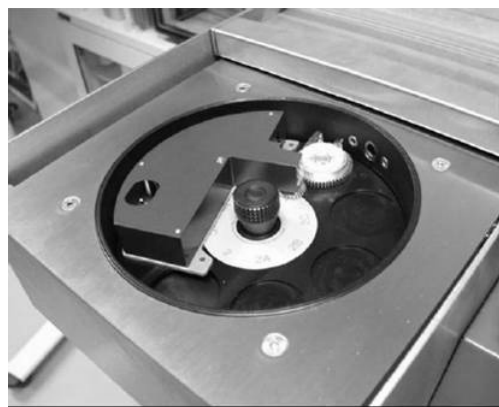


図 4-13 蛍光 X 線分析装置の試料回転装置

が Pd-L 線の裾の影響を受けている。また、Sn-La 線のピークは Ca-Kα 線に近いが、塗膜にカルシウムはしばしば含まれる (CaSO₄ 等)。これに対しては、Sn-La 線のピークを Pd-L 及び Ca-Kα から分離する処理 (deconvolution) により精度の確保が期待できる。そこで、Sn-La 線に対する適切なバックグラウンド処理とピーク分離処理を施す機能を分析ソフトウェアのデータ処理方法

に付加した。

(2) 試料回転装置

採取した治具の分析で、同じ試料でも測定面の向きを変えることで X 線強度が変化し、装置のスズ分析値が治具の置き方（の方向）によりばらつきがでる。そこで、図 4-13 に示すように、試料ホルダー部に試料回転機構を増設した。これにより、測定面に対する X 線強度が平均化され、試料採取面の偏りによる差を極小化することができる。スズ量 0.77% のサンプルで、装置への試料の設置を 90° ずつ変えたとき、Sn-La 線強度は 12.39 ± 2.05 cps の範囲にばらついた（最大 15.22、最小 10.61）。これに対してスピン装置を用いると、その値は 5 回の平均で 12.84 ± 0.36 （最大 13.18、最小 12.24）であり、ばらつきは小さく抑えられた。

(3) 検量線の作成

検査で重要なのは 0.25% 付近の精度であるから、式(4.1)の検量線はスズ量 1% 以下の標準試料を用いて作成されるべきである。この場合、スズ量 0.5% 以上の領域での定量分析精度は、高く得られる必要はない。0.1% レベルの試料を標準試料として準備し、蛍光 X 線を測定した。塗膜サンプルの TBT 含有量はスズ量として 0.11% ~ 0.77% の 5 種類である。分析結果を図 4-14 に示す。0.1% でも十分な X 線強度が得られたこと及びスズ濃度と X 線強度の間に良好な直線関係が得られたことから、塗膜サンプル分析の検量線として使用することにした。ただし、ここでは濃度の値として、塗料メーカの製造データを元にした設計値を用いている。

低濃度のスズを含む微量サンプルを分析するために、バックグラウンドノイズの低減、妨害 X 線成分の除去機能、専用検量線の作成、試料回転装置の付加等を行った。これらを用いて、実サンプルの試測定を行ったが、その結果については 4.7 節で述べる。

4.5 ソフトウェアの開発

1 次検査をドック等の船舶検査の現場で実施する場合、実施者は船舶検査官であり、化学分析の専門家とは限らない。蛍光 X 線分析装置の操作は比較的容易ではあるが、作業能率の向上を図るとともに、非専門家でも容易に操作できることを目的として、既存の装置制御・分析ソフトウェアに、スズの自動分析機能を付加した検査専用ソフトウェアを試作した。ソフトウェアの構成は、検査に関する情報の入力、標準試料の分析（スズの

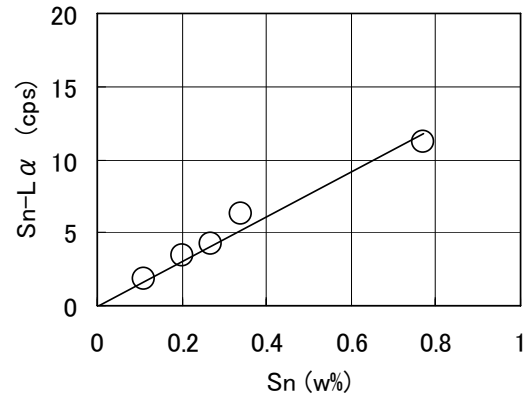


図 4-14 スズ量が 0.8% 未満の領域での Sn-La 線に関する検量線

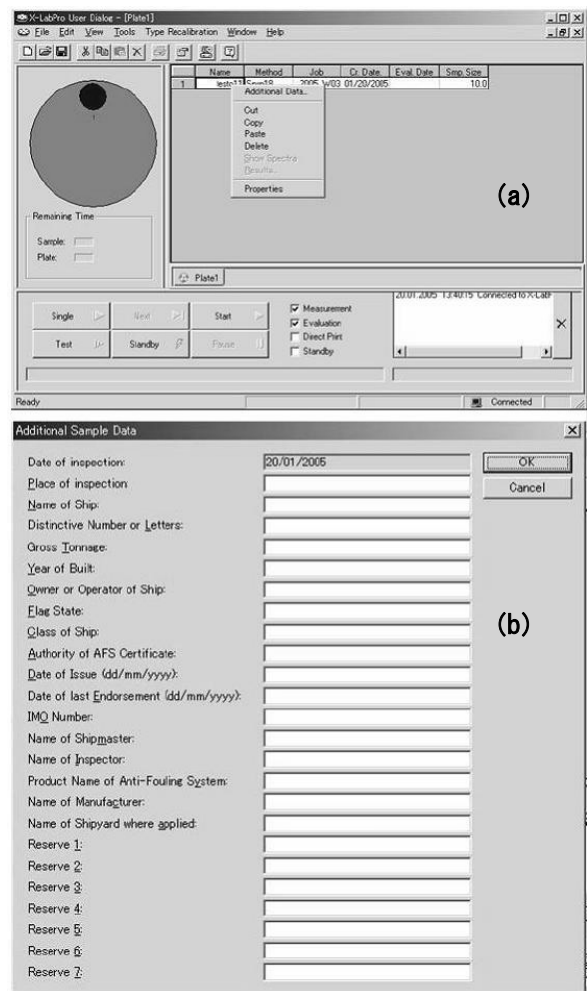


図 4-15 操作画面のイメージ
(a) 起動時の画面 (b) データ入力画面

定量分析のために含有量既知のサンプルを分析する機能を付加)、試料分析（スズの La 線による定量分析）からなる。

表 4-4 入力データの項目

和文	英文
分析年月日	Date of Inspection
検査場所	Place of Inspection
検査船舶名	Name of Ship
船舶番号又は信号附字	Distinctive Number or Letters
総トン数	Gross Tonnage
建造年	Year of Built
船主名	Owner or Operator of Ship
旗国名	Flag State
船級協会	Class of Ship
証書発給機関	Authority of AFS Certificate
証書発給日	Date of Issue
最終裏書日	Date of Last Endorsement
IMO番号	IMO Number
船長名	Name of Shipmaster
検査員名	Name of Inspector
防汚システム商品名	Product Name of Anti-Fouling System
製造会社名	Name of Manufacturer
施工造船所名	name of Shipyard where applied
予備項目	Reserve

操作画面のイメージを図 4-15 に示す。装置は Windows 2000 上で動作し、電源投入により自動的に検査ソフトウェアが起動する。起動時の画面は、図 4-15 (a)のイメージである。ここで、検査の固有名（ファイル名）を入力し、"Additional Data"を選択すると、検査情報の入力画面（図 4-15 (b)イメージ）があらわれる。ここでは、対象船の船名やトン数等の諸データを入力する。当面、表 4-4 の項目を設定したが、具体的検査要領により検査情報の入力項目は適宜修正できる。必要データを入力した後、採取した試料をステージにセットし、開始ボタンをクリックすると分析が開始される。

分析が終了すると、結果は自動的に表示される。図 4-16 に htm 形式で表示及びプリントされる出力項目のイメージを示す。出力項目は、船名や検査の実施場所等の検査情報の入力データ及び最終判定結果（スズの有無）である。判定のための基準値（スズの質量%）は、あらかじめ設定する必要がある（AFS条約のガイドラインでは0.25%である）。また、これらの各項目の他に、Sn-Kα線を含む高エネルギーまでのチャートとSn-La線が明確に表示できる低エネルギー領域のチャートが合わせて表示される。

検査ソフトウェアは、試料のばらつきや分析誤差を考慮した条約のガイドラインに対応して、数点の試料の分析値の平均値を判定対象とする方式を採用している。検査の具体的手順や判定のクライテリアが制定されれば、それに対応したデータ処理機能を付加できるが、現状では、ソフトウェアに統計的処理機能は組み込まず、複数の試料のデータを平均化するため、分析結果のテキスト機

Ship Data

Date of Inspection
Place of Inspection
Name of Ship
Distinctive Number or Letters
Gross Tonnage
Year of Built
Owner or Operator of Ship
Flag State
Class of Ship
Authority of AFS Certificate
Date of Issue
Date of Last Endorsement
IMO Number
Name of Shipmaster
Name of Inspector
Product Name of Anti-Fouling System
Name of Manufacturer
Name of Shipyard where applied
Reserve 1
Reserve 2
Reserve 3
Reserve 4
Reserve 5
Reserve 6
Reserve 7

Measured Concentration of Tin

Sn	% 0.16788	OK
----	-----------	----

Spectral Representation

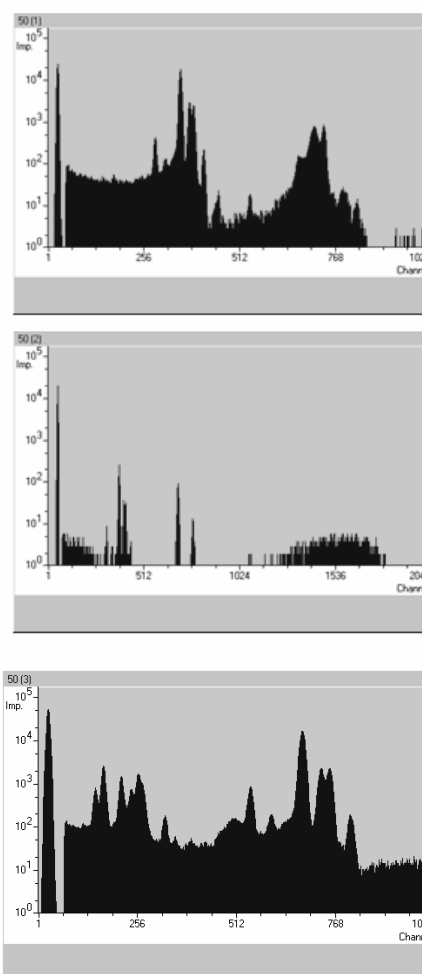


図 4-16 分析結果の表示イメージ

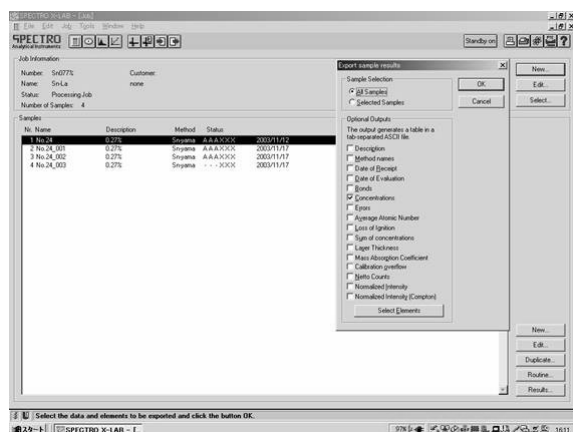


図 4-17 テキストファイルの出力設定画面

能として設定した。テキスト出力されたデータを、Excel 等の統計処理ソフトに対してデータを移せば平均化等の処理が容易に行える。図 4-17 にテキストファイル出力設定画面のイメージを示す。

また、条約上、この分析に当たる者は相応の訓練を積むことを求められていることから、実際に操作をする検査官はある程度の経験を有していると考えられる。このため、経験に応じて測定条件を多少変更できるようにソフトウェアを改造した。たとえば、測定時間を長くすることで S/N 比の向上と X 線強度の統計変動の抑制が期待でき、これらにより検出限界及び分析精度を向上させることができる。実際の分析において目的に対応して、精密で迅速な分析を行うよう条件設定も可能となる。図 4-18 にその設定画面を示す。

試作したソフトウェアを用いて蛍光 X 線分析により検査を行う場合、検査官の操作は、おおむね以下の通りとなる。まず、検査現場で 100 V 電源を確保し（または自家発電機を始動し）、装置を接続して起動する。装置のウォーミングアップの間を利用して、船体からの試料採取を実施する。検査ソフトウェアを起動し、船名等の検査情報を入力するとともに、採取した試料を試料ステージにセットし、分析を開始する。分析条件はあらかじめ設定されているが、検査員の判断で変更できる。結果は自動的に表示されるほか、テキスト出力可能であるため、数点のデータを適宜統計処理することができる。1 サンプルの分析に要する時間は約 5 分である（前述のように精度向上のために時間を長くすることは可能）。装置の起動、検査情報の入力、試料採取、試料の装置への装填、分析、出力の確認の全体に要する時間は、試料の個数にもよるが概ね 2 時間程度と考えられる。

4.6 実サンプルによる評価検討

(1) 実用塗料のスズ含有量の実態調査

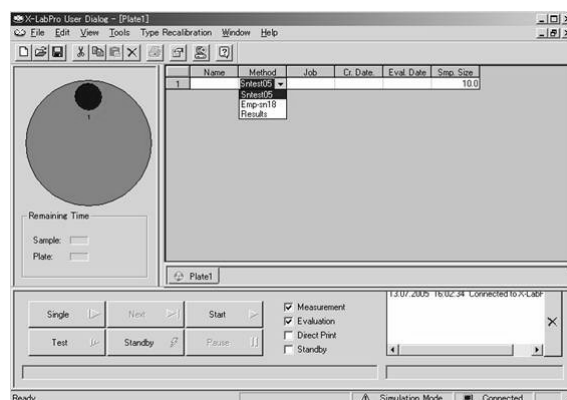


図 4-18 分析条件の設定画面

日本造船研究協会に設置された防汚塗料に関する基準委員会（RR E-102 委員会）では、2002（平成 14）年度の調査において、実際に用いられている防汚塗装の実態を調査するために、実船塗装及び試験塗装板から試料を採取して、スズ量の分析を行った。なお、試料の収集は日本塗料工業会が、また、ICP 分析（ICP-AES）は住化分析センターが担当した。

実船塗装のサンプルは、入渠中の船舶から、水洗が行われる前または直後に研磨紙のみを用いて造船所職員により採取された。一部は、船体表面から塗膜層を剥離して採取されている。また、現在市販されている塗料をテフロン板（またはテフロンシート）に塗布した試験板を作製し、乾燥（JIS 法（25℃/1hr））後に剥離して採取した試料も対象とした。

採取された塗装片を、密閉式加圧酸分解及びアルカリ熔融法により溶解させて供試液を作成した。誘導結合プラズマ分析装置（ICP-AES）、原子発光分光分析（波長：189.933 nm、235.484 nm、283.999 nm）を用いてスズの定量分析が行われた。収集された試料の分析結果を表 4-5 に示す。

まず、有機スズ（TBT）を防汚剤とする塗料（船舶 A～E 及び塗装板 a～c）では、スズ量は概ね 0.5%以上であったが、船舶 A 及び C の各 1 試料のみ 0.5%未満の数値が得られた。有機スズ系防汚塗料では、数%（2～5%程度）のスズを含むのが普通であるが、船体に塗装され航海を経た後は表層のスズは溶出して濃度が低くなっている。このため、実船塗装から採取された試料では塗装板の試料と比較してスズ濃度が低くなっている。スズ成分の溶出が甚だしい場合、試料採取の方法によっては 0.5%未満の低い値となる可能性があることが示されている。しかし、同一の船舶から複数の試料を採取すれば、有機スズ系塗料をスズ濃度で同定することは可能と考えられる。

一方、表 4-5(b)に示す非スズ系塗料では、概ねスズ濃度は低い、K 船で 0.7~1.6%という高い値が得られている。これは剥離塗装片を分析したものであり、下層の古い塗膜（おそらく有機スズを含む塗膜）を合わせて分析したものと推測される。このことは、試料採取に当たっては、表層から採取することを徹底させる必要があることを示している。

K 船を除けばスズ濃度は低く、条約のガイド

ラインの定める 0.25%より十分低い、すべてが検出限界（0.01%）未満ではなかった。G 船、Q 船、塗装板 g ではある程度高い値が得られている。これらは、亜酸化銅を含む塗料であり、銅に含まれる不純物としてスズが検出されたものと考えられる。亜酸化銅は、電解銅を原料として製造された場合、不純物濃度は十分低い、自然鉱石から製造された場合にはこうした不純物を含む場合があるとされる。これらは無機スズであるた

表 4-5 実塗料試料の ICP によるスズ量分析結果

(a)有機スズ系塗料				(b)非スズ系塗料				(c)シリコン系塗料			
採取対象	試料形態	採取場所	ICP分析値 (mass%)	採取対象	試料形態	採取場所	ICP分析値 (mass%)	採取対象	試料形態	採取場所	ICP分析値 (mass%)
A 船	研磨紙	右舷・船尾	0.14	F 船	研磨紙	船底	0.02	塗装板i	-	-	0.11
		左舷・船首	1.1			左舷・船首	0.01	塗装板j	-	-	0.17
		左舷・船首	0.73			左舷・中央	<0.01				
B 船	研磨紙	左舷	0.31			右舷・船尾	<0.01				
		右舷	0.42	G 船	研磨紙	左舷・船首	0.13				
		船底	0.58			右舷・船尾	0.15				
C 船	研磨紙	左舷・船尾	0.62			右舷・船首	0.19				
		左舷・中央	0.27	H 船	研磨紙	右舷・船首	<0.01				
		右舷・中央	1.1			左舷・船首	<0.01				
D 船	研磨紙	舷側	2.3			左舷・船尾	<0.01				
		舷側	1.4	I 船	塗料片	船底・船首	0.07				
		船底	0.54			船底・中央	0.01				
E 船	塗料片	船底・船首	3.6			船底・船尾	0.09				
		船底・中央	3.3	J 船	塗料片	船底・船首	0.05				
		船底・船尾	3			船底・中央	0.1				
塗装板a	-	-	7.1			船底・船尾	0.05				
塗装板b	-	-	3.9	K 船	塗料片	船底・船首	0.71				
塗装板c	-	-	4.4			船底・中央	1.6				
						船底・船尾	0.07				
				L 船	塗料片	不明	0.11				
				M 船	塗料片	不明	<0.01				
							0.02				
							0.08				
							0.02				
				N 船	塗料片	不明	0.01				
							0.01				
							0.02				
							0.02				
				O 船	研磨紙	船首	<0.01				
						中央	<0.01				
						船尾	<0.01				
				P 船	研磨紙	船首	<0.01				
						中央	<0.01				
						船尾	<0.01				
				Q 船	研磨紙	船首	0.08				
						中央	0.13				
						船尾	0.15				
				R 船	塗料片	船首	<0.01				
						中央	<0.01				
						船尾	<0.01				
塗装板d	-	-	0.01	塗装板d	-	-	0.01				
塗装板e	-	-	0.03	塗装板e	-	-	0.03				
塗装板f	-	-	0.05	塗装板f	-	-	0.05				
塗装板g	-	-	0.09	塗装板g	-	-	0.09				
塗装板h	-	-	<0.01	塗装板h	-	-	<0.01				

め、2 次検査では除外されるが、1 次検査では注意を要する。

表 4-5(c)に示すシリコーン系塗料では、0.1% 台のスズが検出されている。これは硬化触媒としてジブチルスズが含まれるため、防汚剤としての活性成分ではないが有機スズである。条約のガイドラインでは、こうしたスズ含有を考慮して、スズの閾値を 0.25%と定めている。

これらの結果から、スズの検査に当たっては、以下のような問題点が指摘される。

- (i) 有機スズ (TBT) 系塗料は通常は数%のスズを含有するが、実船塗装の表層では 0.5%程度に減少していることがある。それでも、船体の数カ所から採取すれば、有機スズ系塗装であることは判定できると考えられる。
- (ii) 非スズ系塗装では、亜酸化銅の不純物としての無機スズまたはシリコーン系塗料の添加剤としての有機スズの含有がありうる。これらは 0.1～0.2%程度のスズ量になりうるため、分析に当たっては精度に注意する必要がある。
- (iii) 多層に塗り重ねられている船体では、下層に過去の有機スズ系の塗装が残されている場合がある。シーラーコートが適正になされている場合には条約に適合するため、試料採取にあたっては、下層の塗装から採取しないよう注意が必要である。

(2) 検査装置を用いた蛍光X線分析結果の評価

4-5 節で述べたスズ量 1%未満の検量線による蛍光 X 線分析結果を、ICP 分析と比較したものを図 4-19 に示す。対象試料は、ICP 分析を行った実塗料のなかで、スズ量が 0.1%のオーダーであったサンプルである。両者の結果を比較すると、絶対値においても相対関係においても完全には対応していない。しかし、ともに 0.1%程度でオーダーは一致しており、0.25%を閾値とする塗膜検査の分析として必要な精度は得られている。

本章で述べてきたように、スズ量は船体各部でかなり変動が大きく、同一試料でない限り値はばらつくことが多い。ICP と蛍光 X 線分析は、同一船舶からの試料であっても同一の試料ではないため、ある程度の差は存在しうる。ただ、蛍光 X 線分析の値は一部を除いて ICP 分析結果より値が高い。これには、試料の不均一性以外になんらかの系統的な誤差が生じている可能性もあり、具体的にはスズの存在形態の問題が考えられる。この分析対象 (図 4-19 の ICP 分析値で 0.2%以下) となっている塗膜は有機スズを含まない塗料であり、検出されているスズは主に亜酸化銅の不純物として含まれるスズ酸化物と考えられる。スズ酸化物の中には酸への溶解性に差があるものが

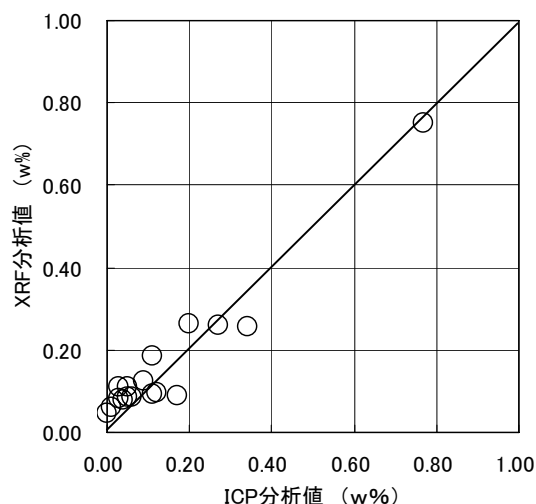


図 4-19 ICP 分析値と蛍光 X 線分析値の比較

あり、ICP 分析では前処理で完全にスズ成分を抽出できていない可能性がある。実船試料は量的に十分でないため、この問題を十分検討することはできなかった。しかし、酸化スズであれば 2 次検査で有機スズでないことが同定されるため、塗膜検査としては大きな問題とはならないと考えられる。

5. ガスクロマトグラフ質量分析法による 2 次分析

5.1 はじめに

2.2 節で述べたように、本研究においては船舶の防汚塗膜検査方法として実船から採取した塗膜試料について 2 段階の検査により条約への適合性を判定する方法を提案している。すなわち、まず蛍光 X 線分析法によってスズを含有するか否かの判定 (1 次検査) を行い、スズの含有が確認されたものについてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いてそのスズが条約によって規定されている有機スズであるかの判定 (2 次検査) をする。

トリブチルスズ (TBT) 及びトリフェニルスズ (TPT) の定量分析に関しては、1998 年 10 月に環境庁水質保全局 (当時) が作成した「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」(以下、暫定マニュアルとよぶ) に標準的な手法が示されている⁷⁾。これは、水中、底質あるいは生体組織中の試料に対して、同位体標識したサロゲート物質 (被分析物質と同じ化学反応を受ける物質を定量添加し、同時分析の結果から分析操作途中における回収損失を補正する。質量分析計を用いる分析では同位体標識試料が通常用いられる) を

添加し、塩酸酸性下で有機溶媒等によって有機スズ成分を抽出し、臭化プロピルマグネシウムでプロピル化、ついでプロピル化体を有機溶媒で抽出しクリーナップ濃縮後、GC-MS 分析を行うものである。本研究で対象とする塗膜試料の場合でも、基本的にはこの方法が適用できる。

自己研磨型塗膜中の TBT あるいは TPT は高分子鎖に結合して存在する。暫定マニュアルの方法を 2 次検査に適用するためには、塗膜樹脂を分解して TBT あるいは TPT を何らかの溶液中へ抽出する前処理が必要であるが、これについては暫定マニュアルでは塗膜を対象としていないため記述がない。そこで、本研究では、前処理法として、自己研磨型共重合体 TBT 塗膜について GC-MS 分析のための溶解抽出方法を検討した。また、暫定マニュアルにある方法にしたがって、GC-MS で分析する方法により塗膜分析を行い、塗膜検査法としての適用可能性を検証した。

5.2 実験方法

塗膜中の TBT の抽出方法の検討を行い、環境庁水質保全局が作成した「暫定マニュアル」に準じて誘導体化（プロピル化）及び GC-MS 分析を行った。基本的な手順は以下の通りである。

- ①試料の重量を計量し、塩化トリブチルスズの重水素置換体 (TBTCI-d27) をサロゲート物質として定量添加する。
- ②次項以降で検討するような溶媒を用いて塗膜成分を溶解し、TBT を抽出する。
- ③塩酸酸性下で TBT を塩化物に変換したうえで、有機溶媒に抽出・脱水し、臭化プロピルマグネシウム THF 溶液を用いてプロピル化する。
- ④プロピル化した TBT を n-ヘキサンで抽出、濃縮、クリーナップを行う。
- ⑤テトラブチルスズ d36 (重水素置換体) を内部標準として定量添加した後、定容する。

⑥選択イオンモニタリング法 (SIM) によって検液中の TBT 濃度を定量する。①で添加したサロゲート物質 (TBTCI-d27 のプロピル化されたもの) の回収率を求め、検液の分析結果を補正する。GC-MS の操作条件を表 5-1 に示す。

最近臭化プロピルマグネシウムによるプロピル化に代えて、テトラエチル硼酸ナトリウムを用いたエチル化を行うことも多く実施されている。これは臭化プロピルマグネシウム THF 溶液中の不純物が比較的多いためであるが、どちらの方法を用いても、本質的な差異はない。

なお、本研究で用いた試薬は、キシレンや水酸化ナトリウム、塩酸、硫酸が試薬特級、n-ヘキサンや脱水用の無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用のものである。また、塗膜試料としては塗料メーカーから提供された TBT 含有塗膜 4 種 (O、SA、SB、SC) を用いた。ここで、SA、SB、SC は本研究のために異なる TBT 濃度に調合されたものであり、O は 1990 年頃の市販塗料である。

(1) 塗膜溶解用有機溶媒の検討

塗膜試料に対しては、TBT の抽出のための塗膜の溶解方法の検討が必要である。暫定マニュアルでは、水質試料についてヘキサン、底質・生物試料については塩酸含有メタノール酢酸エチル、酢酸エチルーヘキサン、ヘキサン、ヘキサノール、シクロヘキサンを用いる方法が示されている。このなかで塗膜試料の前処理法への適用の候補として、まず溶解のための有機溶媒として、キシレン、n-ヘキサン、テトラヒドロフラン、アセトンを選び、塗膜 O の溶解性を目視によって比較した。なお、ここで用いた各種溶媒は試薬特級のものである。

(2) 溶解抽出時間の検討

溶解抽出操作における処理時間の効果を塗膜 O を用いて検討した。なお、処理溶媒について

表 5-1 GC-MS 操作条件

GC カラム	5%phenyl methyl silicon (30 m×0.25 mm, film thickness 0.25 m)		
カラム温度	60°C(2 min)-20°C/min-130°C-10°C/min-210°C-5°C/min-260°C-10°C/min-300°C		
キャリアガス	He 1 mL/min		
インジェクション	Splitless (purge:1min) 1 L 290°C		
MS インターフェイス温度	280°C		
イオン源温度	230°C		
イオンエネルギー	70eV		
測定質量数	プロピルトリブチルスズ	m/Z=277	確認用 275
	プロピルトリブチルスズ-d27	295	293
	テトラトリブチルスズ-d36	318	316

はキシレンに 0.1 N の NaOH 水溶液を加える場合と、キシレン単独の場合を検討した。

(3) アルカリ添加による溶解抽出性の検討

塗膜 SA を用いて抽出時の NaOH 水溶液添加の有無およびその濃度の影響を調査した。すなわち、キシレンのみによる溶解、キシレンに 1 N の NaOH 水溶液添加、キシレンに 0.1 N の NaOH 水溶液添加の 3 水準である。ここで、NaOH 添加の効果を検討したのは、樹脂にエステル結合した TBT の加水分解を促進させる効果を期待したためである。

抽出条件の良否は適切なサロゲート物質が存在する場合にはその回収率で評価できる。環境サンプルなどの場合は、TBT の重水素置換体である TBTCI-d27 を試料に既知量添加し、GC-MS 分析される TBTCI-d27 の回収率から、試料中の TBT の回収率を推定することが行われている。しかし、塗膜の溶解抽出操作時に TBTCI-d27 を添加するのでは、塗膜中成分とは化合物としての形態が異なるため厳密な意味ではサロゲートとはならない。本研究で対象としている塗膜中の TBT と同様の結合形態で TBT の重水素同位体を定量的に混入させることは困難である。また、塗膜中の TBT の場合は適切なサロゲートとなる物質がない。そこで、ここでは同一塗膜試料について安定して最も高い TBT 濃度が検出される条件が最適な抽出方法であると判断することとした。ただ、溶解抽出後の操作における回収率を把握するためには有効であることから、塗膜の溶解抽出操作時に TBTCI-d27 を添加した。

(4) 他の分析方法との比較

3 種類の塗膜 SA、SB、SC について GC-MS によるスズ濃度分析値と、ICP によるスズ濃度分析値および塗料配合から計算されるスズ濃度を比較し、GC-MS 分析値の妥当性を検討した。なお、これらの分析における溶解抽出操作はキシレンと 0.1 N NaOH を用いた。

5.3 実験結果

(1) TBT 検出の確認

一連の操作で得られるトータルイオンクロマトグラフの一例を図 5-1 に示す。クロマトグラフ上には同定できていないピークも存在するが、対象ピークとの重複はなく、良好な分離がなされていることがわかる。図 5-2 は図 5-1 における 9 分 35 秒付近のピークのマスペクトルを示す。図 5-2 のマスペクトルでは主要なピーク群にスズの同位体比（質量数 120 : 32.58 %、118 :

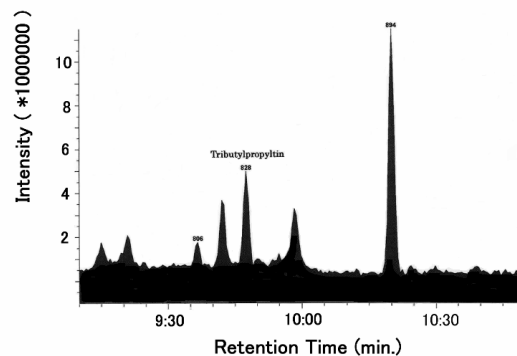


図 5-1 塗料試料溶解・誘導体化検液のトータルイオンクロマトグラム

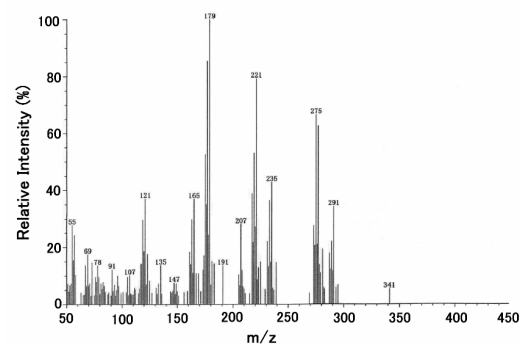


図 5-2 プロピル化した TBT のマスペクトル

24.22 %、116 : 14.54 %、119 : 8.59 %、117 : 7.68 %、124 : 5.79 %、122 : 4.03 %) が見られ、それぞれはトリブチルプロピルスズからプロピル基あるいはブチル基が解離した質量数に相当し、プロピル化された TBT のマスペクトルであると判定される。また、ライブラリー情報からもトリブチルプロピルスズであることが確認された。

(2) 有機溶媒の選択

キシレン、n-ヘキサン、テトラヒドロフランおよびアセトンによる塗膜の溶解状況を目視比較した。その結果、アセトンは明らかに溶解性が悪く、残り 3 種の中ではキシレンが最も溶解性に優れているように観察された。そのため、以下の検討においては溶解用の溶媒としてキシレンを用いることとした。

(3) 抽出時間の検討

同一塗膜について、キシレンによる塗膜溶解抽出処理時間を変更した場合に分析される TBT 濃度の違いを調査した結果を表 5-2 に示す。なお、

表 5-2 溶解抽出処理時間の効果(試料 OS)

処理溶媒	処理時間(分)	TBT濃度(mass%)	d27回収率(%)
キシレン+0.1NNaOH	10	4.23	98.6
キシレン+0.1NNaOH	30	4.29	95.0
キシレン+0.1NNaOH	100	4.50	95.0
キシレン	10	5.34	96.6
キシレン	100	5.40	101.2

表 5-3 アルカリ処理条件変更試験結果
(試料 SA)

#	NaOH濃度	GC-MS測定回数(回)	TBT濃度(mass%)	d27回収率(%)	TBT濃度標準偏差
1	無添加	6	3.19	92.1	0.16
2	無添加	6	3.27	73.5	0.19
3	無添加	6	3.17	80.3	0.14
4	無添加	6	4.29	76.4	0.31
5	無添加	6	3.60	120	0.77
11	0.1N	3	4.18	89	0.25
12	0.1N	3	3.64	73.7	0.14
13	0.1N	2	3.19	85	0.29
14	0.1N	5	3.88	74.7	0.36
15	0.1N	6	3.83	124	0.70
21	1N	4	3.85	104.5	0.61
22	1N	5	3.88	105.8	0.61
23	1N	5	4.29	97.5	0.54
24	1N	3	3.59	88.8	1.44
25	1N	3	3.53	90	0.48

本研究で以下に示す GC-MS の測定結果は一検液について 2 から 6 回実施しており、表にはその全データの内、サロゲートとして加えた TBTCI-d27 の回収率が 70%未満、あるいは 130%を超えるデータは除いて示している。得られた TBT 濃度は処理時間が長いもののほうが高い傾向があるが大きな差は無い。抽出操作時には超音波を印加しているため、抽出速度はかなり速く、処理時間は 10 分程度で十分と考えられる。

(4) アルカリ添加の効果

塗膜溶解用キシレンへの NaOH 添加効果の調査試験結果を表 5-3 に示す。この表には検出された TBT 濃度を塗膜単位重量中のスズ濃度に換算した値(平均値)を示したほか、サロゲートとして加えた TBTCI-d27 の回収率(平均値)、およびスズ濃度の標準偏差を示した。同一検液の測定値でも変動の比較的大きな場合があったが、平均値は比較的良く一致している。

キシレンのみ(NaOH 無添加)、0.1 N NaOH 添加、1 N NaOH 添加についての表 5-3 の結果を、各水準毎の平均スズ濃度およびその標準偏差値として表 5-4 にまとめた。表の数値からはアルカリ添加、しかもその濃度が高い方が得られるスズ濃度値が高く、濃いアルカリを加えることが塗膜の加水分解を促進し、抽出効率を高めているように見える。しかし、これらのデータについて t 分布による母平均の差の検定を行ってみると、危険率 5%でもアルカリ添加によって濃度が上昇するとは推定できない。従って、本実験値のバラツ

表 5-4 アルカリ処理条件変更試験結果各水準のまとめ

#	NaOH濃度	TBT濃度(mass%)	TBT濃度標準偏差
1~5	無添加	3.5	0.47
11~15	0.1N	3.74	0.37
21~25	1N	3.82	0.2

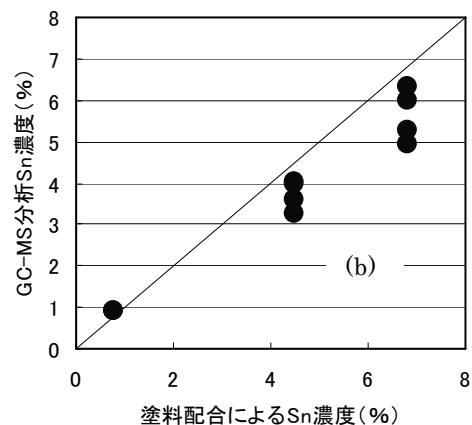
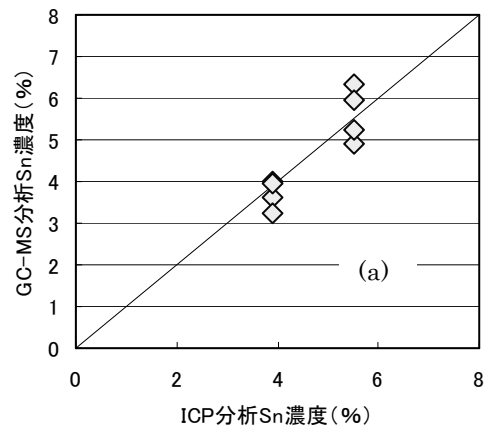


図 5-3 塗膜中 TBT の GC-MS 分析値と ICP 分析値(a)及び配合値(b)との比較(スズ濃度換算)

キの範囲内ではアルカリ添加およびその濃度の影響を認められず、塗膜の溶解抽出時にアルカリを加える必要はないと考えられる。しかしながら、塗膜の樹脂成分が異なる場合など加水分解促進の効果が現れる可能性は否定できず、アルカリ処理の必要性に関しては GC-MS 測定の安定性を向上させた上でさらに詳細な検討が必要である。逆に、アルカリ添加による悪影響は認められないので、アルカリ添加は推奨されるべきと考えられる。

(5) スズ分析値の比較

3 種類の塗膜 SA、SB、SC について GC-MS によるスズ濃度分析値と、第 4 章で述べた ICP

によるスズ濃度分析値および塗料配合から計算されるスズ濃度の比較をそれぞれ図 5-3(a)と(b)に示した。GC-MS による分析値にバラツキがあり、配合値からは低めの値を示しているものの、ICP による分析値とはほぼ良い一致を示しており、本研究で提示した分析手法は塗膜中の TBT 検出法として適切なものであると考えられる。

5.4 まとめ

塗膜中の TBT 分析手順を、環境庁水質保全局が作成した「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に準じて、キシレンによる塗膜試料からの抽出、誘導体化（プロピル化）及び GC-MS 分析手法を検討した。その結果、塗膜中の TBT も環境分析の手法で基本的に分析可能であることが確認でき、塗膜からの抽出方法について検討を加えた上で、GC-MS による塗膜中 TBT 検出のための前処理手順を付録 2 にまとめた。

6. 結言

有機スズを船底防汚塗料に使用することを禁止する条約の審議及び採択に伴い、船底塗料に有機スズが含まれるかどうかを実際に検査する手法の確立が必要となり、船舶検査の現場で使用方法を検討した。その結果、研磨紙を用いた試料採取、船舶検査の現場で短時間で結果の得られる蛍光 X 線分析による 1 次検査及び最終的に有機スズが規定量以上含まれることを確認する 2 次検査からなる検査手順を考案した。

試料採取では、船体の損傷が軽微な方法として研磨紙を貼付した治具を用いる方法を考案し、研磨紙の粗度、表面曲率、負荷荷重等の諸条件の最適範囲を求め、モータ駆動の採取装置を試作した。実船船体からの採取試験等を通じて装置の改良を行い、最終的に片手で保持できる採取装置を開発した。

1 次分析はスズ量の分析を行うこととし、試料の前処理等が不要で操作も簡単な蛍光 X 線分析を用いる。検査への適合性の観点から分析方式の検討を行い、SDD 検出器を有する搬送可能な分析装置（XEPOS）を選定した。採取装置で採取した試料の分析を行い、精度向上及び分析下限値の確保のための分析条件の探索、試料回転装置等の付加装置の開発、検量線入力や関連情報記録機能等を備えた検査用ソフトウェアの開発を行った。特に、指針に示されたスズ量の限界値 0.25% 付近の精度を確保する検量線を作成し、市販塗料等による検証を行い、ICP 分析の値と比較的良好

一致をみることを示した。

2 次分析は最終的に有機スズ化合物を特定できる方法として、ガスクロマトグラフ質量分析法を選択した。分析方法としては、既に広く用いられている方法を採用し、塗膜試料に特有の抽出方法を詳細に検討した。

得られた成果は、随時 RR 委員会に報告するとともに、IMO の関連する会合において提案あるいは報告してきた（MEPC 47/INF. 16 (2001), FSI 10/INF. 7 (2002), FSI 11/WP. 3 (2003) pp. 17-18, MEPC 49/6/1 (2003)）。試料採取と分析に関するわが国の提供した情報はこれらの審議のなかで重視され、最終的にわが国の提案した手法は、指針（Guidelines for Brief Sampling of Anti-Fouling Systems on Ships）の付録（Appendix）に試料採取及び分析方法の例として採録された（MEPC 49/22/Add. 1 (2003) pp. 17-22）。

謝辞

本研究の一部は、日本財団の助成を受けて社団法人日本造船研究協会（現・財団法人日本船舶技術研究協会）に設置された RR 76 委員会（E-201 委員会）との共同研究として実施しました。委員会の森田昌敏主査をはじめとする委員の方々には細部にわたるご指導をいただきました。また、4.6 節の実船塗料を用いた考察には、RR-76 委員会の事業として実施された社団法人日本塗料工業会による収集サンプルと株式会社住化分析センターによる ICP 分析結果を用いています。試料採取装置及び蛍光 X 線分析装置の開発にあたっては、海事局及び中国運輸局の船舶検査官各位、ならびに新笠戸ドック、日本郵船、常石造船の関係者のご協力と助言をいただきました。塗装サンプルの作製と塗膜分析方法の検討については、中国塗料株式会社のご協力をいただきました。研究の実施にあたって、海上技術安全研究所の高橋千織主任研究員、菅澤忍主任研究員、古谷典ゆき氏、矢野不二夫氏にご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M.D. Mueller, "Tributyltin Detection at Trace Levels in Water and Sediments Using GC with Flame-Photometric Detection and GC-MS", *Fresenius Z Anal Chem*, 317 (1984) 32-36.
- 2) K. Takahashi and Y. Ohyagi, "Analytical Method for Dibutyltin and Tributyltin

Contents in Antifouling Paint by Gas Chromatography”, J. Oil Color Chem. Assoc., 73 (1990) 493-495.

3) M. Abalos, J.-M. Boyona, R. Compano, M. Granados, C. Leal and M.-D. Prat, “Analytical Procedures for the Determination of Organotin Compounds in Sediment and Biota: A Critical Review. J. Chromatogr., A 788 (1997) 1-49.

4) H. Harino, M. Fukushima, Y. Yamamoto, S. Kawai and N. Miyazaki, “Organotin Compounds in Water, Sediment and Biological Samples from the Port of Osaka, Japan”, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 35 (1998) 558-564.

5) Germany, “Development and execution of a method for the identification of organotin-containing marine paints”. MEPC 44/3/7,

International Maritime Organization, (2000) 4p.

6) A.T. Ellis, “Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis using X-ray tube excitation”. In Handbook of X-ray Spectrometry, Second Ed., edited by R.E.V. Grieken and A.A. Markowicz, Marcel Dekker, New York, (2002) pp. 199- 238.

7) 環境庁水質保全局水質管理課, “外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル”, (1998) X-1 ~X-7.

付録 1 1 次検査マニュアル

1. 塗膜のサンプリング

「有機スズ（TBT）系船底塗料の一次・二次検査」に必要な、電動塗膜採取機による塗膜のサンプリングについて以下に示す。

1.1 採取機とサンプリング治具

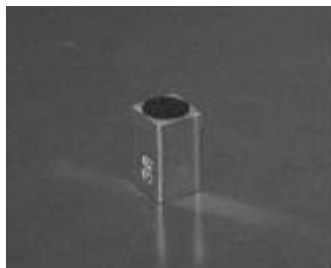
船底塗料の塗膜サンプリングに必要なものを以下に示す。

①電動塗膜採取機（以下採取機、写真 1、充電式バッテリー、バッテリーチャージャー）一式



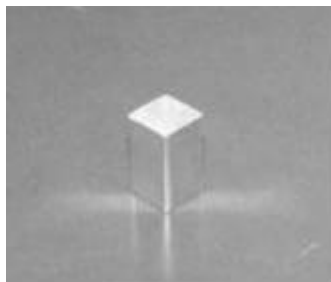
（写真 1）

②XRF 分析用治具（写真 2、純アルミ製研磨紙付き）



（写真 2）

③ガスクロマトグラフ質量分析（以下 GC-MS）装置用治具（写真 3、アルミ合金（7075）サンドブラスト処理）



（写真 3）

1.2 塗膜のサンプリング方法と手順

1.1 に示した採取機と治具を用いて、次の①から⑦の手順によって塗膜のサンプリングを行う。

①採取機のホルダー3 カ所（写真 4）に XRF 用治具 1 個と GC-MS 用治具 2 個を装着（押し込む、写真 5）する。



（写真 4）



（写真 5）



（写真 6）

②船底部分に塗膜採取機先端（写真 6、円筒部分）を押し当てる。ハンドル部分の引き金（写真 7）を引き、採取機に取り付けた治具 3 個を 1 回転させる。（自動的に停止するまで引き金を引く。停止するとカウンターに 1 が表示。写真 8）

③次に治具を塗膜採取機のホルダーから取り外し、専用の袋に収納する。



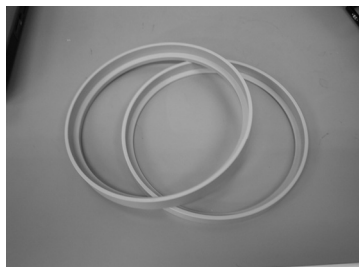
（写真 7）



（写真 8）

④さらにサンプリングを行う場合は、治具を交換しカウンター表示部のリセットボタンを押す。（写真 8）

⑤塗膜採取機のカウンター表示が 0 になったことを確認し(写真 8)、サンプリングを継続する。
 ⑥但し、船底塗料の状態によっては塗膜の採取量が過小な場合や塗膜表面の摩擦抵抗が大きく研磨紙が剥がれる場合あるいはトルク不足で回転しない場合は、円筒フォルダー(写真 9)を交換し、治具に加わるバネの強さを加減し対処する。



(写真 9)

⑦また、円筒フォルダーの交換だけでは塗膜の採取量が少ない時、同一の治具で同一箇所を再度サンプリングし、塗膜採取量を 4 mg 以上確保する。

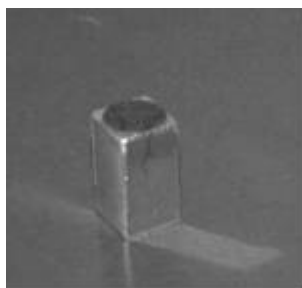
1.3 塗膜サンプリングにおける注意事項

塗膜サンプリングでは、次の①②に注意する必要がある。

①XRF 用サンプルは、専用治具(採取面に研磨紙付き)に 4mg 以上の塗膜が採取面に均一に付着している必要がある。(写真 10、11)



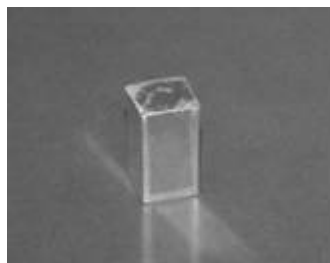
(写真 10 良い例)



(写真 11 悪い例)

②通常は、#260 の研磨紙において、塗膜採取機で 1 回転させると 4mg 以上付着する。しかし、塗膜の状態(塗膜の硬度や表面あらかさ、表面の段差等)によっては、過小な場合が予想される。その場合は、前項の⑥⑦によって対処する。
 ③②で対応できない場合は、研磨紙の粗さ(#400、#600)を細かいものに変えて前項⑥⑦によって対処する。

④GC-MS 用サンプル(保存用も兼ねる)は、専用治具(採取面にサンドブラスト施工の治具)に 10 mg 程度の塗膜が付着している必要があるが、XRF とは異なり均一な付着は必要ない。(写真 12、溶剤による抽出を行い分析するため。)



(写真 12)

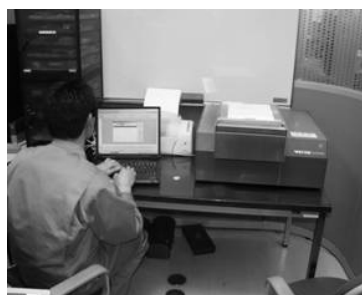
2. XRF 分析

一次検査に必要な XRF 分析(蛍光 X 線分析)について以下に示す。

2.1 分析装置と必要な設備

装置と必要な電源について以下に示す。

- ①XRF 分析装置(写真 13)
- ②制御用パソコンと出力用プリンター(写真 13)
- ③専用ソフト(写真 14)
- ④交流電源(100V、50/60Hz)



(写真 13)



(写真 14)

2.2 分析方法と手順

XRF 分析は、前項の 1 によってサンプリングした塗膜のスズ元素の含有率を XRF 装置により分析する。XRF は専用ソフトによってノートパソコンで制御される。ノートパソコンの電源を入れると自動的に OS が立ち上がり、続いて XRF の制御ソフトが開始され、分析専用画面が現れる。

必要事項をキーボードから入力し、サンプリングした XRF 専用治具を専用フォルダーに装着し、XRF の分析室の所定の位置に設置し、分析を開始する。所用時間は約 5 分で、必要回数だけ繰り返す。以下に手順を示す。

- ①一次検査に用いる XRF 装置は、常時通電（100 V、50/60 Hz）する必要があるので検査現場ではいち早く装置背面の電源スイッチを ON にする。あるいは、電源を常時用意できる装置があることが望ましい。（通電することにより検出器の温度を一定にする。但し、移動時間（電源を OFF にした時間）と同程度の通電時間があれば必要な精度は確保される。）
- ②パソコンの電源を入れる。
- ③専用画面が現れたら（写真 14）、Name 欄をダブルクリックし入力する。
- ④次に Name 欄にカーソルを置き右クリックし、Data をクリックすると記録欄が現れるので（写真 15）、必要事項を入力する、右上の閉じるマークをクリックし③の画面に戻る。



(写真 15)

- ⑤次に分析室の蓋を開放し（写真 16）、サンプリングした XRF 用治具をフォルダーに装着する。（写真 17）。



(写真 16)



(写真 17)

- ⑥XRF 装置のサンプルスピンのスイッチを ON にし、回転することを確認する。（写真 18）



(写真 18)

- ⑦分析室の蓋を閉じる。

- ⑧パソコンの画面から分析スタートのボタンをクリックする。（写真 19）



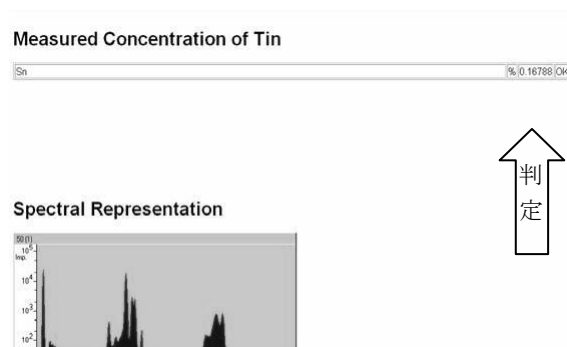
(写真 19)

- ⑨分析中は、XRF 装置から 1 次 X 線の線種を変更するため機械音が断続的に聞こえる。

- ⑩分析が終了し、分析結果の画面が現れる。（写真 20）画面をスクロールし、判定（写真 21）を確認する。



(写真 20)



(写真 21)

- ⑪右上の×ボタンをクリックし分析結果の画面を終了する。

- ⑫分析室の蓋を開け、サンプルスピンを停止し、サンプリングした XRF 治具を取り出し、袋にいれ保管する。

- ⑬③の画面に戻るので必要回数③から⑬を繰り返す。

2.3 XRF 分析における注意事項

XRF 分析(蛍光X線分析)は、次の点に注意する必要がある。

- ①通常、XRF 分析装置は検出器の温度を一定(低温保持)にするため、常時通電(100 V 電源 ON)が必要。
- ②装置を移動させる場合は、移動時間と同程度の通電時間が必要であるので、検査現場に到着次第電源を ON にする。(庁舎から現場まで1時間なら通電から1時間後に分析を開始する。)
- ③サンプリングの過少な治具の分析は行わない。(分析には、4 mg 以上必要)
- ④蛍光X線分析装置の詳細は、専用ソフト内のヘルプ機能と付属のマニュアルを参照願いたい。

付録2 GC-MS による塗膜中 TBT 検出のための前処理手順

環境庁の暫定マニュアルを利用した塗膜中の TBT 分析手法を示す。ここで《斜字体》で示したのはアルカリを加えた場合の操作であり省略することも可能である。また各添加物質量は予想される TBT 含有量によって加減されるべきものである。特にサロゲートとして用いる TBTCI-d27 とテトラブチルスズ d36 の添加量は、予想される TBT 量の 1/10 から 10 倍の範囲内に収まるように定めるべきである。ここではそれらの添加量に関わる数値に下線を施したが、これらの数値は TBT 濃度が AFS 条約の閾値として設定された 0.25% の塗膜を 10mg 採取した場合である。なお、臭化プロピルマグネシウムによるプロピル化の代わりに、テトラエチル硼酸ナトリウムを用いてエチル化する場合についても付記した。

1. 手順

- ① 塗膜試料を、できれば 10mg 以上試料採取具で採取。試料採取具に塗膜試料を付着させ、その前後の重量差から試料量を求める。
 - ② 試料採取具ごと塗膜試料を遠沈管に入れ、TBT-CI-d27 の 50 µg/mL 溶液を 1 mL、キシレン 10 mL 加え、10 分間超音波印加で溶解させる。
 - ③ 試料採取具を遠沈管から取り出し、乾燥後の重量を測定し、①の試料採取後との重量差から試料採取量を求める。
- 《1 N (あるいは 0.1 N) NaOH を 10 mL 加え、

超音波印加する。》

- ④ 遠心分離し、液相を分液漏斗に移す。残渣に再度キシレン 10 mL 《と 1 N NaOH (あるいは 0.1 N) を 10 mL》加え、超音波、遠心分離し、液相を合わせる。
- ⑤ 液相に 1N HCl を 30 mL、蒸留水 30 mL 加え弱酸性にし、10 分間振とう後、油水分離する。
- ⑥ 水相にキシレン 10 mL を加え、よく振とうし、分液ロートで油水分離し、油相を合わせる。
- ⑦ 油相を無水硫酸マグネシウム〔あるいは無水硫酸ナトリウム〕で脱水する。
- ⑧ 試料液をヘキサンで 50 mL にメスアップし、よく混合する。
- ⑨ メスアップした試料から 5 mL 分取し、ナス型フラスコにとり、臭化プロピルマグネシウム溶液 2 mL を加え、30 分以上放置する。
- ⑩ 過剰の臭化プロピルマグネシウムを分解するため 0.5 M H₂SO₄ を 10 mL 水冷しながら徐々に加える。反応が収まったら純水 40 mL を加える。
- ⑪ 分液ロートに移し、〔5%エーテル含有〕ヘキサン 10 mL を加え、10 分間振とうし、油水分離する。再度、水相に〔5%エーテル含有〕ヘキサン 10 mL を加え、振とうし、油水分離する。〔DBT (ジブチルスズ) と TBT のみを分析するのならばヘキサンのみで抽出が可能で、「5%エーテル含有」は不要〕
- ⑫ 油相をあわせ、無水硫酸マグネシウム〔あるいは無水硫酸ナトリウム〕で脱水する。
- ⑬ ロータリーエバポレーター (40℃以下) で Trace まで濃縮し、ヘキサンで 5mL 程度にする。
- ⑭ フロリジルカラムをヘキサン 10 mL 程度で洗った後、検液を 1 秒に 1 滴程度の速度で落とす。5%エーテル含有ヘキサン 10 mL でカラムを洗い、カラム通過液を合わせる。
- ⑮ 〔量が多ければロータリーエバポレータで濃縮した後、〕窒素ガス吹付けで濃縮する。内部標準として、5 µg/mL テトラブチルスズ d36 混合標準液を 1 mL 加え、ヘキサンで 10 mL に定容する。
- ⑯ GC-MS に 1.0 µL 注入。

⑨及び⑩の操作は、メスアップした試料から 5 mL 分取し、ナス型フラスコにとり、ヘキサンとテトラエチル硼酸葉トリムおよび緩衝溶液を加え振とうすることで置き換えてもよい。

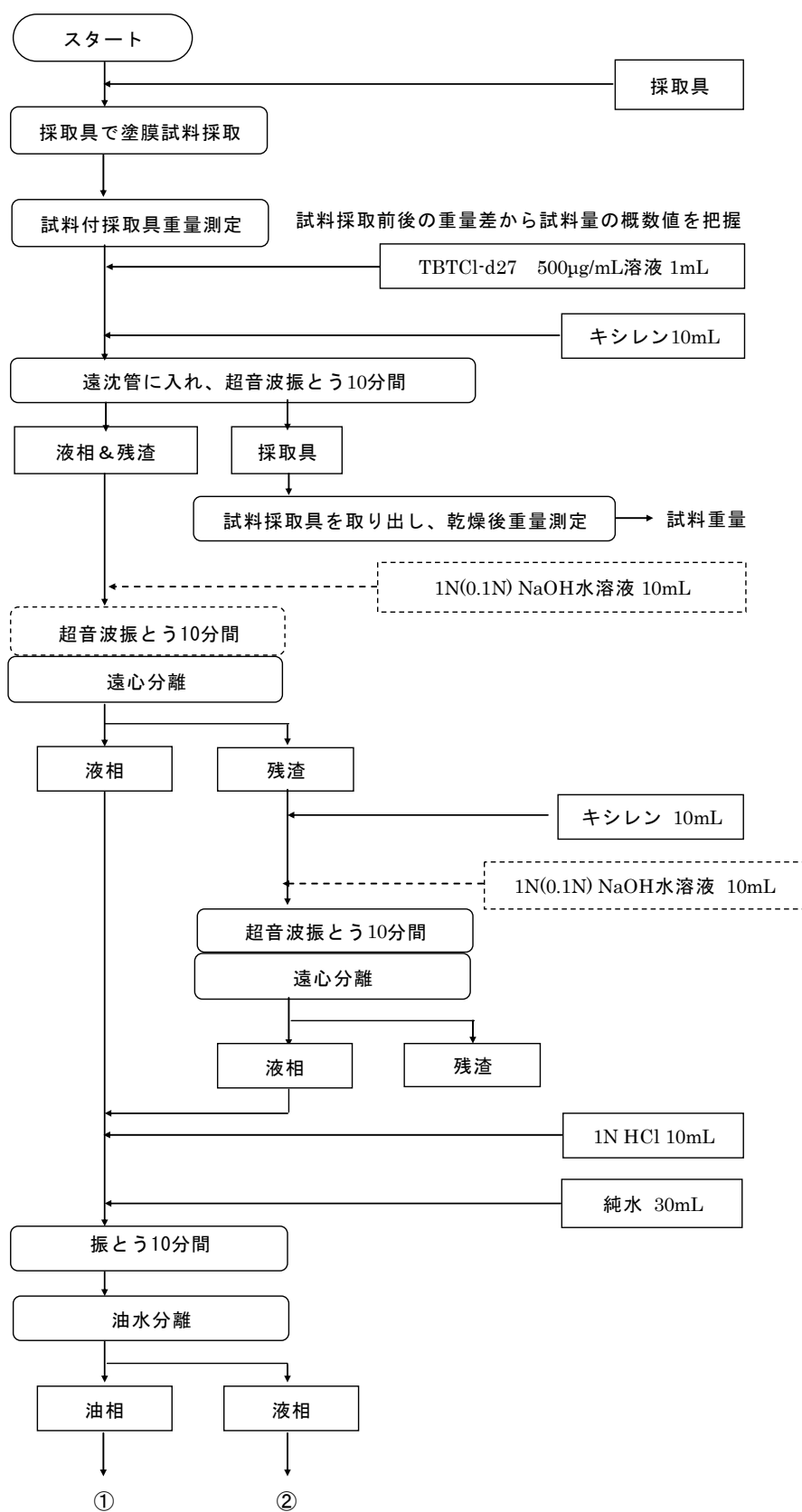


図 付録 2 GC-MS による塗膜中 TBT 検出のための
前処理手順フロー(その1)

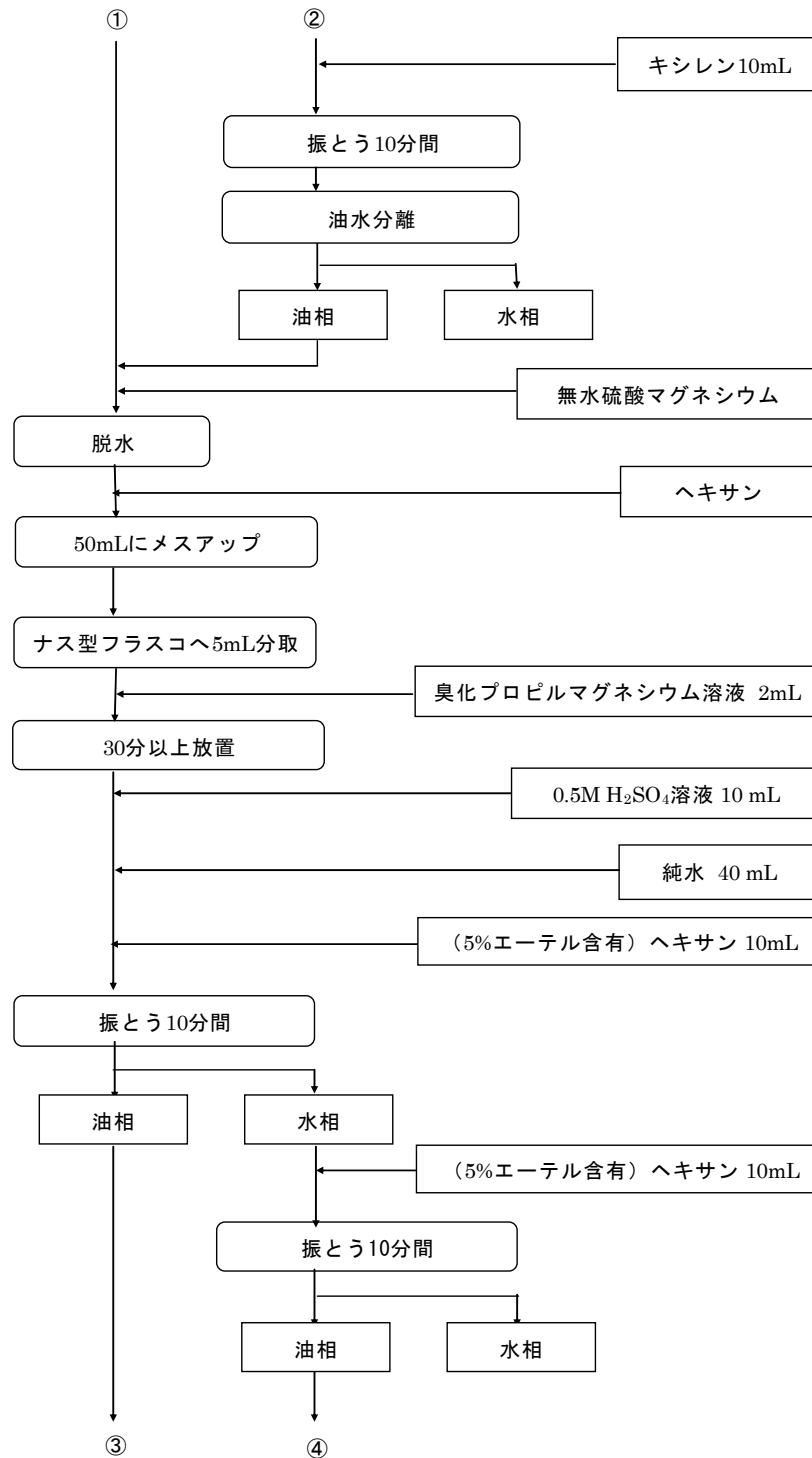


図 付録2 GC-MSによる塗膜中TBT検出のための
前処理手順フロー(その2)

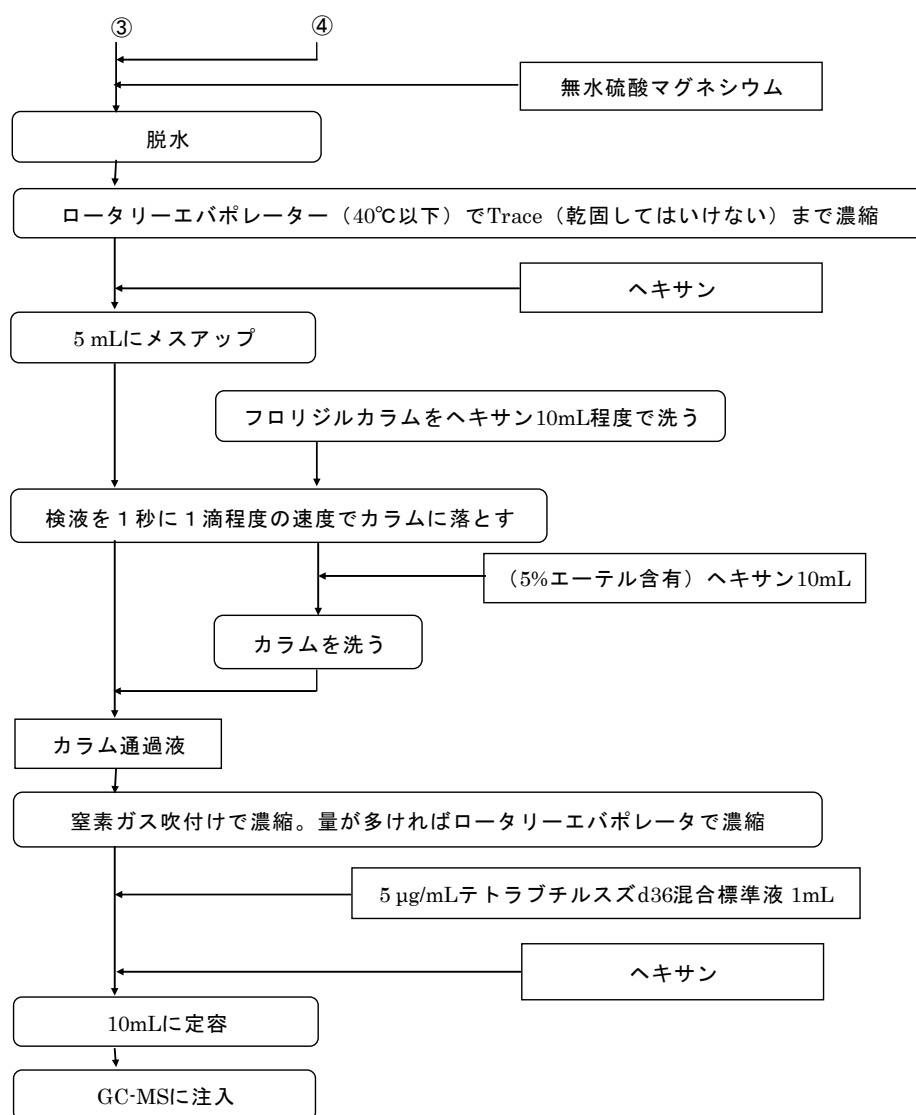


図 付録2 GC-MSによる塗膜中TBT検出のための
前処理手順フロー(その3)

付録3 研究発表リスト

- (1) 千田哲也, 古谷典ゆき, 柴田俊明, 木原洗, "トリブチルスズ (TBT) 塗装の検査方法に関する調査研究", 第1回海上技術安全研究所研究発表会講演集 (2001) 113-118.
- (2) 宮田修, 千田哲也, 木原洗, 山田康治郎, "有機スズ化合物を含む船底防汚塗料の検査方法", 第11回環境化学討論会講演要旨集, (2002) 96-97.
- (3) 宮田修, 木原洗, 千田哲也, 山田康治郎, "TBT 系船底防汚塗料の検査方法", 第2回海上技術安全研究所研究発表会講演集 (2002) 355-356.
- (4) T. Senda, O. Miyata, T. Kihara and Y. Yamada, "Inspection method for identification of TBT-containing antifouling paints", 11th International Congress on Marine Corrosion and Biofouling, (2002).
- (5) T. Senda, O. Miyata, T. Kihara and Y. Yamada, "Inspection method for identification of TBT-containing antifouling paints", Biofouling, 19 [Supplement] (2003) 231-237.
- (6) 宮田修, 柴田清, 千田哲也, 菅澤忍, 山田康治郎, "TBT 系防汚塗料の検査方法 (第2報、塗料試験片による実証試験)", 第3回海上技術安全研究所研究発表会 (2003) 265-268.
- (7) 千田哲也, "船底塗料の現状と展望", 平成15年度日本水産学会近畿支部例会シンポジウム講演要旨, (2003) 6.
- (8) K. Shibata, T. Senda, O. Miyata and Y. Yamada, "Inspection Technique of TET-containing Anti-fouling Paints for the AFS Convention 2003 Enforcement," Proceedings of Prevention of Pollution from Ships, Shipyards, Dockyards, Ports and Harbors International Symposium, (2003).
- (9) K. Shibata, O. Miyata, T. Senda, T. Kihara and Y. Yamada, "Sampling and Analyzing Method of Tributyltin in Antifouling Paints on Ships", Proc. International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment, Edited by K. Shibata and T. Senda (2004) 24-31
- (10) 宮田修, 柴田清, 菅澤忍, 千田哲也, 山田康治郎, 長澤進, "有機スズ (TBT) 系塗膜のキャラクタリゼーションと塗膜検査方法", 第71回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集 (2004) 61-62.
- (11) 柴田清, 宮田修, 菅澤忍, 千田哲也, 山田康治郎, 長澤進, "有機スズ系防汚塗料の検査技術の開発", 第4回海上技術安全研究所研究発表会講演集, 321-322 (2004)
- (12) 千田哲也, "社会に貢献する海上技術安全研究所の研究—最近の受託研究・共同研究の成果から—", 第4回海上技術安全研究所講演会講演集, 47-60 (2004.11.12)
- (13) 千田哲也, "なぜ, いま防汚塗料が問題か—船底防汚塗料を巡る諸問題とその展望—", 日本マリンエンジニアリング学会誌, 40 [1] 4-6 (2005).