

TBT 系船底防汚塗料の検査方法

第 2 報、塗料試験片による実証試験

環境エネルギー研究領域海洋汚染防止研究 G	* 宮田 修
輸送高度化研究領域新材料利用研究 G	千田 哲也
環境エネルギー研究領域海洋汚染防止研究 G	柴田 清
輸送高度化研究領域新材料利用研究 G	菅澤 忍
顧問	木原 洸
理学電機工業株式会社	山田 康治郎

1. まえがき

2001 年 10 月国際海事機関(IMO)において、AFS 条約(船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約)が採択され、我が国においても本年中にも批准されることとなった。条約が発効すればトリブチルスズ(TBT)系船底塗料は、2003 年新たな塗布禁止、2008 年完全禁止となる。この条約の実効性を確保するために塗膜検査手法の確立が必要であり、第 1 報⁽³⁾では次の 2 段階検査について提案した。

- 船舶検査の現場での 1 次検査
(船底塗料の採取方法と蛍光 X 線分析)
- 専門分析機関における 2 次検査
(GC/MS 等)

本報告では、実際に船舶へ塗られた船底塗料と市販塗料の TBT 含有率や実証試験について述べる。

2. 検査の方法

2.1 塗料の採取方法

塗膜のサンプル採取機 1 号機から 3 号機を写真-1 に示す。サンプル採取機は、次の条件を満たす必要がある。

- 簡便かつ人為的な差が生じない。
- 船体の損傷が軽微。

蛍光 X 線分析に供用可能であること。
この条件を満たすため、軽量化や扱いやすいようにサンプル治具も円筒形ねじ込み式から角



写真-1 塗膜採取機

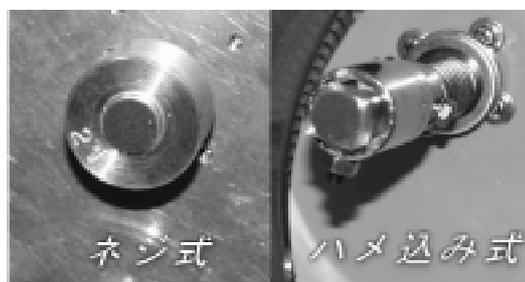


写真-2 治具の形状

柱はめ込み式に写真-2 のように改良した。

船体に塗装された船底塗料の最適な採取量を得る条件を実験から求めた。図-1 に採取量とサンプル治具を押さえる荷重との関係を示す。研磨紙が粗い(#80~#240)と、採取量は荷重を増すほど増加する傾向を示す。しかし、荷重による採取量の変化が大きく、また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、荷重に依存せず比較的安定している。図-2

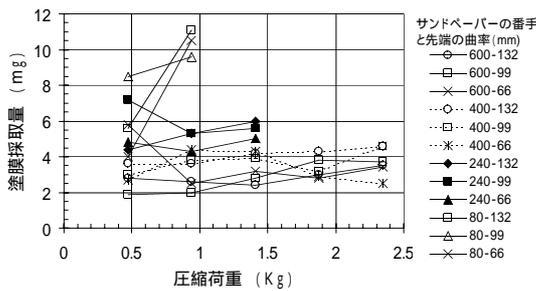


図-1 1号機による圧縮荷重と塗膜採取量

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、採取量が増大する傾向があった。しかし、細粒の場合、採取量は3~4mgと少ないが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。

2.2 一次検査の分析方法

TBT を構成するSn 元素に着目し、一次検査として写真-3 に示す蛍光 X 線分析装置を用いることとした。その特徴は、分析が迅速 非破壊分析 試料の準備が容易等であり、装置本体を小さくできるIcub[®]-分散型を1次検査の分析装置とした。但し、分解能を確保するため検出器はシリコン[®]リト(SDD)型を採用した。塗膜を採取した治具をIcub[®]に納め、分析を開始すると約5分程度でSnの含有率が分かる。この時、Snの含有率が閾値より高ければ二次検査に回されることになる。

表-1 に示した塗料を用い、図-3、図-4 に塗膜採取量と蛍光 X 線分析結果の Sn-L 線と Sn-K 線の強度を示す。ここで、Sn-K 線は参考文献(2)に示されるように、分析深さが800 μm と深く定量のためには誤差要因となる。一方、Sn-L 線はその分析深さが30 μm と小さいことが分かっている。図に示されるように Sn-L 線は塗膜採取量が4mg を越すと一定の値になっているが、Sn-K 線は単調増加していることが分かる。また、一部で直線関係からはずれるサンプルがある。これは、治具表面の塗膜状態による場合(採取面

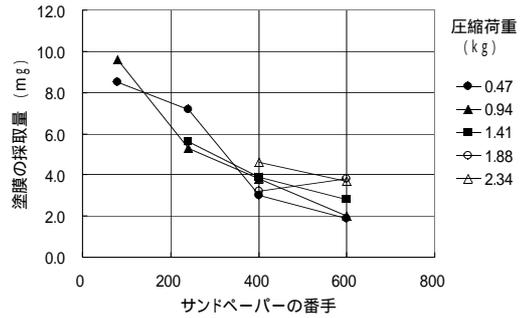


図-2 1号機によるサンドペーパーの番手と塗膜採取量



写真-3 蛍光 X 線分析装置

表-1 標準塗料 (TBT 含有)

サンプル記号	蛍光 X 線分析によるスズ含有量 (mass%)		
	分析値	平均	標準偏差
SA	2.087	2.05	0.03
	2.055		
	2.014		
SB	2.746	2.69	0.04
	2.683		
	2.644		
GB	-	0.15	-

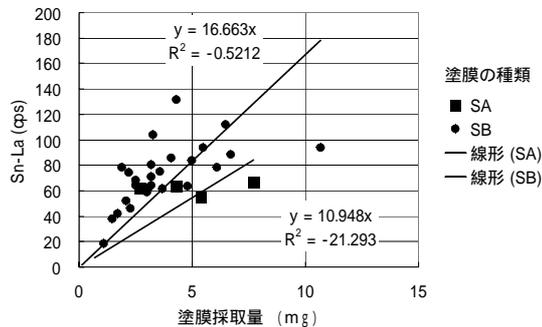


図-3 塗膜採取量と Sn-La 線の強度

する偏り)と塗膜自体の状態による場合が考えられる。図-5 に塗膜表面からの深さ方向の

Sn-L 線と Sn-K 線及び Ca-K 線の強度変化を示す。塗膜全体の膜厚は 100 μ m であり、Sn-L 線 Sn-K 線共に低下しているが、Ca-K 線は低下していない。このことから、塗膜の最表層と内部では Sn 濃度が異なることが考えられる。(塗膜表面を均一に削り 18 × 18cm の範囲 12 点の平均値) これらの補正方法については今後の課題であるが、ここでは図-6 に示す塗膜採取量 4mg の Sn-L 検量線を検査ソフトに用いた。

2.3 二次検査の分析方法

2 次検査の対象となる塗膜に含まれるスズが条約上に規定される有機スズ化合物に由来するかどうかを判定する方法として、GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析法) が最も確かな情報が得られると考えられる。GC-MS による有機スズ化合物の分析に関しては、1998 年(平成 10 年)10 月に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」⁽¹⁾にそれらの海水や生物に含まれる TBT 及び TPT の分析方法としてマニュアルが示されている。しかし、それ自体が有機物質であり他の化合物も多量に含まれる塗膜については実施例が少なく、その前処理方法や定量分析手法が確立されていない。そこで、本研究では少量の塗膜片から GC-MS によって有機スズ化合物を検出し、定量分析する手法の検討を行っているが詳細は別に報告する。

3. 塗料試験片による実証試験

表-2 に取得した塗料サンプルの TBT 系、非 TBT 系、その他に分けて Sn 含有率を示す。18 隻の実船から採取されたサンプルは 紙ヤシ 25 点 塗料片 17 点 × 検査治具 25 点で総数は 67 点であった。また、流通している塗料としてテフロン板に塗布されたサンプルは ICP が 23 点 検査治具が 21 点であった。これらのサンプルの取得は RR-E102 委員会と日本塗料工業会が行い、住化分析センター(株)が ICP(ICP-AES 分析(誘導結合プラズマ発光分析))⁽⁵⁾を、また当所

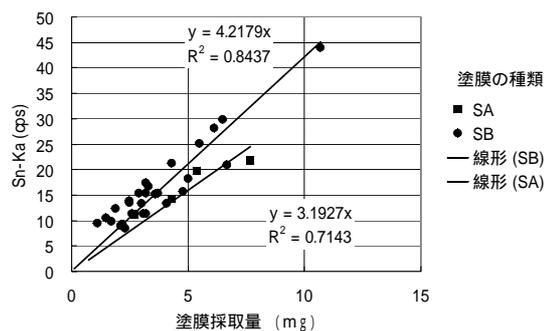


図-4 塗膜採取量と Sn-K 線の強度

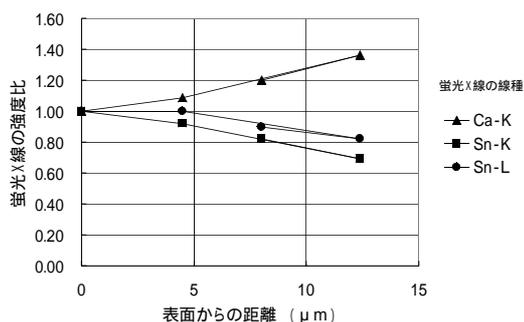


図-5 塗膜表面からの蛍光 X 線の強度変化

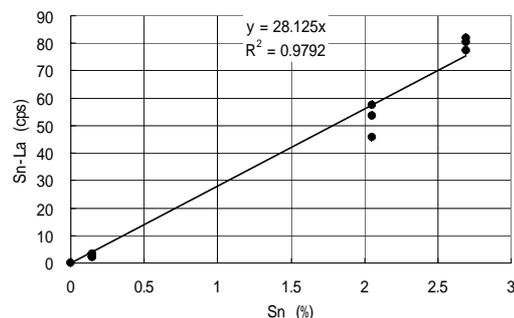


図-6 塗料 4mg の検量線

が蛍光 X 線分析を行った。

ここで、ICP と検査ソフトの値を比較すると検査ソフトの値が小さくなった。これは検査治具への塗膜の付着量が少ない場合(印)顕著になった。表中の N.D.は検出限界以下の場合で、検査ソフトでは 0.1%以下を示す。また、ICP では<0.01%が検出限界以下を示している。

TBT 系塗料では、一部を除いて 0.5%以上のスズ(Sn)を含む。一方、非 TBT 系塗料においてもスズは含まれる場合があるが、最大で 0.15%程度である。これは、亜酸化銅等の不純物と

