

有機スズ含有塗膜の検査技術開発

環境・エネルギー研究領域 *柴田 清、宮田 修
輸送高度化研究領域 菅澤 忍
研究統括主幹 千田 哲也
(株) 理学電機工業 山田 康治郎
製品安全評価センター 長澤 進

1 はじめに

国際海事機関 (IMO)では「船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約 (AFS条約)」¹⁾を採択した。本条約が発効すれば、2008 年以降トリブチルスズ (TBT) などの有機スズ化合物を含む船底塗料の使用は完全に禁止される。この条約の実効性を確保するためには、船舶検査やポートステートコントロール (PSC) で適用できる船体上の塗膜の検査方法の確立が必要である。

船舶検査に適用する分析方法には、(i) 検査実施者が化学分析の専門知識を必ずしもしないこと、(ii)対象船舶を待たせることなく早期に結果が得られること、(iii) 試料のサンプリングによる塗装の損傷が軽微であること、(iv)判定に専門知識を必要とせず明確であること、等が必要とされる。

そこで本研究では、図 1 に示すように船舶検査の場での塗膜試料サンプリングと蛍光 X 線分析 (XRF) によるスズ含有量に基づいた 1 次検査と、それにより閾値を越えた場合のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いた有機スズ化合物分析による 2 次検査からなる方法を提案してきた²⁻⁵⁾。本報告では、さらに改良を加え、実施マニュアルとして整備した方法について報告する。

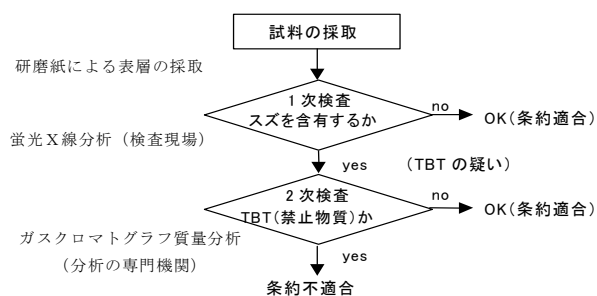


図 1 塗膜中の有機スズ検査フロー

2 検査用塗膜採取方法

防汚塗料の検査用サンプリング方法としては、船体塗装に与える損傷が軽微であること、及びシーラーコートが施工されている場合にシーラーコート下の古い塗料成分を採取しないことが必要である。また、サンプリング作業は、実施者間で個人的な相違を生じないものであることが望まれる。これらの条件を満たすために、適切な粗度と硬度の表面を有する採取具角片を塗装面に押しつけ回転させてサンプリングを行う装置を製作した。その装置を写真 1 に示す。



写真 1 塗膜検査試料採取装置

後述する XRF 分析においてはサンプル量が検出に用いる X 線強度に影響するため、安定した結果を得るにはある一定量以上の試料量とその均一性が必要となる。そこで、まず採取具表面を研磨紙を貼り付けたものとし、できるだけ均一なサンプルの付着に適した曲率をもたせ、そのうえで塗膜採取量 (塗膜厚さ) を変えた場合の X 線 (Sn-La 線) 強度の変化を調査した。その結果、TBT 含有塗膜ではその塗膜採取量 4mg 以上で Sn-La 線強度がほぼ一定になることが明らかになった。その

ため 4mg 以上の試料が採取できるように、塗膜の状況により研磨紙の粗さや試料採取時の回転回数を変えることで対応することとした。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。写真 1 に示す採取装置では予め回転回数を設定できるようにしている。

3 1 次検査 (XRF 分析)

AFS 条約で船体塗料成分として禁止物質されたトリブチルスズ (TBT) またはトリフェニルスズ (TPT) 以外にスズを含む有力な物質は少ないため、検査の現場で塗膜にスズを含まないことを確認できれば、条約に適合の判定を下すことができる。

本研究では 1 次検査に用いるスズの検出法として蛍光 X 線分析を採用した。これは可搬型装置がすでに市販されており、操作が容易でかつ試料の前処理がほとんど不要であるためである。

蛍光 X 線分析 (XRF) は、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手法である。スズ (Sn) 分析に用いる特性 X 線としては、Sn-K β 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) がある。Sn-K β 線はエネルギー値の近い妨害 X 線がなく、明確にスズ元素が特定されるが、高エネルギーのため浸透深さが大きすぎ、後述する理由で採用するシリコンドリフトチャンバーディテクター (SDD) 検出器では正確な定量分析ができない。一方、L α 線の分析深さは 30 μ m 程度であり、比較的薄い試料でも定量分析が可能である。また、低エネルギーの方が微量でも検出感度が高い装置もあり、塗料検査には Sn-L α 線が対象 X 線として適していると判断した。

これらの条件の下で、検査用機器として、卓上型蛍光 X 線分析装置 XEPOS (Spectro/理学電機工業) を選定し、船底塗料検査専用のソフトウェアの開発を行った。分析装置の概観を写真 2 に示す。X 線の分光方式は、装置が小型化できるエネルギー分散方式であり、冷却用液体窒素等の不要

でかつエネルギー分解能の高い SDD (シリコンドリフトチャンバーディテクター) を検出器に採用した。また、検出限界を下げ微量成分の分析が可能とするため X 線管球から発生するノイズを低減する 2 次ターゲットを用いた偏光光学系を採用した。

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が、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-L α 線の強度は小さい。このため、Sn-L α 線のバックグラウンド強度が Pd-L 線の裾の影響を受けている。また、Sn-L α 線のピークは Ca-K α 線に近いが、カルシウムは塗膜に CaSO₄ 等の形でしばしば含まれる。そこで、スズのピークをカルシウムから分離する処理が必要である。このため、Sn-L α 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ように分析ソフトウェアのデータ処理方法を改めたところ、0.1% 程度の微量スズが再現性良く確実に検出できるようになった。

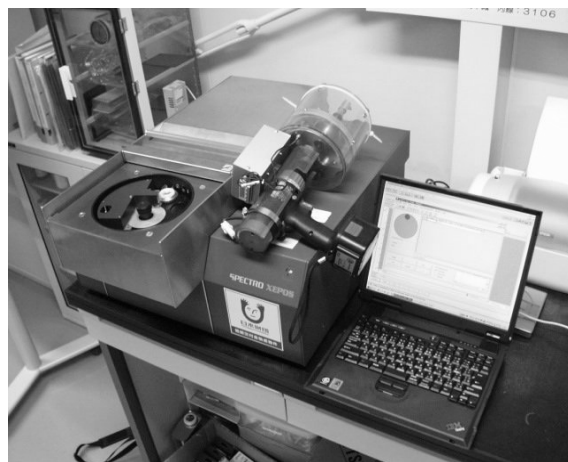


写真 2 蛍光 X 線分析装置

XRF 分析では 1 次 X 線のサンプルへの入射方向と 2 次 X 線 (蛍光 X 線) の検出器への入射方向は機械的に決まるのでサンプルの置き方によっては 2 次 X 線の強度が異なる可能性があり、分析結果に影響することが考えられる。そこで、XRF の試料フォルダーにサンプルを回転させる機構を加え、複数の角度から X 線入射させる測定を行い、その結果の平均を採用することとした。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バラツキを小さくすることができた。

上記のような検討をもとに、実際のスズ含有量既知の塗膜を用いて検量線を作成した。ただし、ここでは濃度の値として、塗料メーカーの製造データを元にした設計値を用いている。その結果、図2に示すような比較的良好な直線性を有する検量線が得られた。

この検量線を用いて実際の塗料サンプルを分析し、ICP-AESによる分析結果を比較した結果を図3に示す。両者の結果は、ほとんどの試料とともに0.1%以下とオーダーは一致しており、1次検査用の分析として必要な精度は得られていると考える。

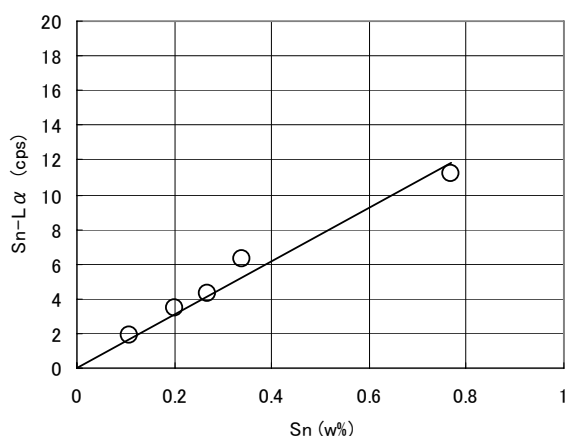


図2 0.1%～0.8%の範囲のスズ検量線

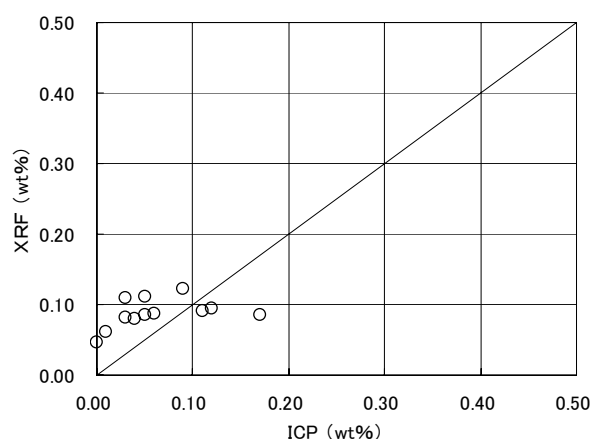


図3 船底塗料のXRF分析結果とICP-AES分析結果

4 2次検査（GC-MS分析）

2次検査では1次検査で閾値0.25%を超えた塗膜について、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をする。

水中、底質あるいは生体組織中のTBTやTPTの定量分析方法に関しては平成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」⁶⁾に示されている。本研究で対象とする塗膜に含有されるTBTあるいはTPTに関しても基本的にこの方法が適用できると考えられる。しかし、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ため、これらの有機スズ化合物の抽出には塗膜の分解が塗膜の検査方法として必要である。そこで本研究では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の検討を行った。

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」に準じて塗膜中のTBTの抽出、誘導体化、GC-MS分析を行った。すなわち、試料の重量を計量後、水酸化ナトリウム水溶液と有機溶媒を用いて塗膜成分を溶解し、TBTを抽出する。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、誘導体（アルキル）化処理する。n-ヘキサンで抽出、濃縮、クリーナップを行った後、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ながら定容し、SIM法によって検液中のTBT濃度を定量する。抽出操作初期に塩化トリブチルスズの重水素置換体（TBTCI-d27）を定量添加してTBTの回収率を求め、検液の分析結果を補正する。ここで、誘導体（アルキル）化処理はTBTやTPTでアルキル鎖がついていないSnの結合手に別のアルキル鎖を付加し、GCでの安定性を確保するための操作で、臭化プロピルマネシウムTHF溶液を用いてプロピル化する方法と、テトラエチル硼酸ナトリウムでエチル化する方法について検討した。

GC-MSの操作条件も基本的に環境庁の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に準じている。すなわち、GCのカラムは、5% phenyl

methyl silicon (30 m×0.25 mm, film thickness 0.25 μm)を用い、カラム温度は 60℃2 保持－20℃/min で 130℃まで昇温－10℃/min で 210℃まで昇温－5℃/min で 260℃まで昇温－10℃/min で 300℃まで昇温というパターンとし、キャリアガス He で流量は 1 mL/min、検液のインジェクションはスプリットレスモード(purge: 1 min)で 1 μL、その温度は 290℃とした。

塗膜の溶解・分解に用いる溶媒については各種のアルコール、ケトン、芳香族、THF、酸、アルカリ類を検討したが、塗膜の溶解性および取り扱いの容易さからキシレンを採用した。

アルキル化において検討した臭化プロピルマネシウム THF 溶液によるプロピル化とテトラエチル硼酸ナトリウムによるエチル化とでは得られる分析値に大きな差は無く、優劣は論じられない。しかし、純度の高い試薬が得られるテトラエチル硼酸ナトリウムを用いる方法の方が不純物混入防止の観点からは有利と考えられる。

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 4 に、プロピル化された TBT のマススペクトルの一例を図 5 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。マススペクトルではスズ特有の同位体比が見られ、図 5 に示す例ではライブラリー情報からもトリブチル・プロピル・スズであることが分かる。

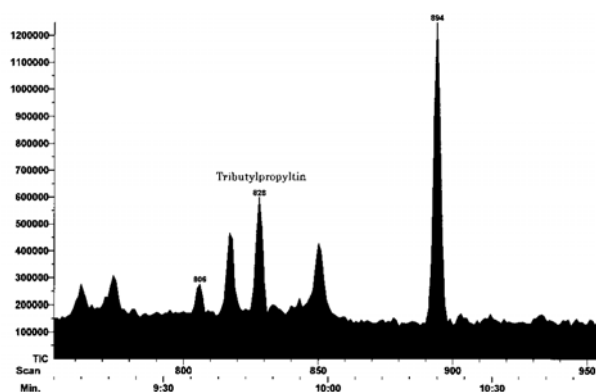


図 4 TBT 含有塗膜の GC-MS 分析結果

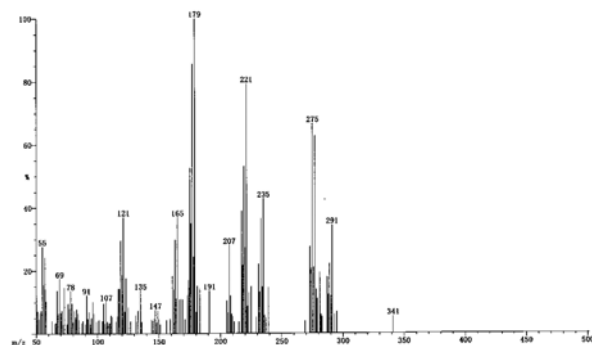


図 5 プロピル化された TBT のマススペクトル

5 まとめ

船舶検査の場合でのサンプリングと蛍光 X 線分析によるスクリーニング、さらにガスクロマトグラフ質量分析法による有機スズ化合物の同定と定量からなる TBT 系塗膜の検査手法を確立し、これらの方法についてはマニュアルとして整備した。また、この方法の概要は IMO の AFS 条約におけるサンプリング法を規定した付属文書においてその例として採択されている。

謝辞 本研究は日本財団の助成を受けた（社）日本造船研究協会との共同研究として実施した。関係各位に感謝致します。

参考文献

- 1)IMO、The International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, (2001)
- 2)千田哲也ら、第 1 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、(2001)、113-118
- 3)宮田修ら、第 2 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、(2002)、355-356
- 4)宮田修ら、第 3 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、(2003)、265-268
- 5)柴田清ら、第 4 回海上技術安全研究所研究発表会講演集、(2004)、321-322
- 6)環境庁水質保全局水質管理課「外因性内分泌攪乱物質調査暫定マニュアル」(1998)、X-1