

# 25 トリブチルスズ(TBT)塗装の検査方法に関する調査研究

材料加工部 \*千田 哲也, 古谷 典子  
 装 備 部 柴田 俊明  
 特別研究官 木原 洸

## 1. はじめに

有機スズ系 (TBT) 防汚塗料は、船体から海水中に溶出すると、内分泌攪乱物質として作用して巻貝の生殖障害を引き起こす等の環境影響を与えるとされ、わが国ではすでに製造や使用が禁止されている。また、国際海事機関 (IMO) は、トリブチルスズ (TBT) 系船底防汚塗料について、2003年に新たな塗布の禁止、2008年には使用を完全禁止するという決議を行い、条約立案作業に入っている。この条約の実効性を確保するためには、船舶が実際に TBT 系塗料を使用していないかどうかを検査する方法の確立が必要である。そこで、既存船の検査にも適用できる、迅速かつ容易に船底塗料を検査する方法についての検討を行い、機器開発等の課題を抽出した。

## 2. 検査方法の概要

有機スズ系防汚物質にはトリブチルスズ (TBT)、トリフェニルスズ (TPT) 等があり、いずれも図 1 に示すように、アクリル系塗料の樹脂と結合して塗膜内に存在する。海水中で表面の樹脂が加水分解し、防汚物質が海水中に溶出する。このため、塗膜表面は常に新生面とな

っており防汚効果が持続するとされる。スズの溶出量は  $1\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$  程度、防汚塗料の膜厚は施工時で  $150 \sim 300\mu\text{m}$  程度とされる。

既存船の検査に適用するための必要条件として、現場の検査官が対応可能であること、対象船舶を待たせることなく迅速に結果がでること、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、判定が明確であること等がある。

有機スズの分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) による方法がもっとも確実とされるが、この方法は試料の前処理を必要とし、装置が大型で専門的分析機関で経験のある専門家が行う必要がある。現在のところ、塗膜中に存在する TBT の分析について、検査現場で用いることのできる科学的に厳密な方法はない。

そこで、図 2 に示す 2 段階の検査方法を提案する。まず、1 次検査は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

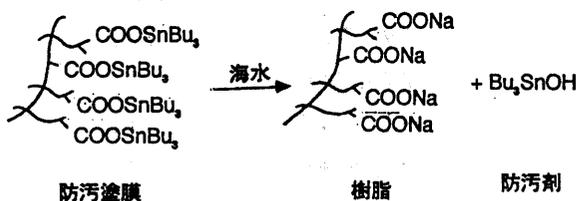


図 1 有機スズ防汚塗料の構造と防汚機構

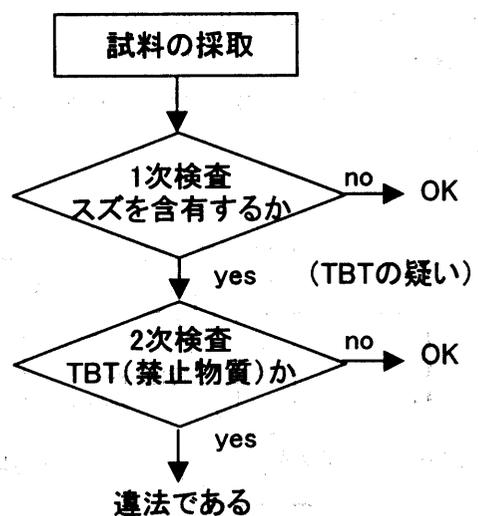


図 2 検査の流れ

行い、スズが検出された場合に、試料をラボに送付して禁止物質に該当するかどうかを判定する2次検査を行うというものである。船体塗料成分として TBT 以外にスズを含む有力な物質は少ないため、元素としてのスズを検出することで TBT の含有をほぼ判定できるとも考えられるが、たとえばジブチルスズが安定化剤として使用されることがあることから、厳密に禁止物質を特定するためには2次検査が必要である。

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サンプリングする。試料をスズ元素検査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、スズを含まない場合には適法であると判断する。スズが含まれる場合には禁止物質の塗布が疑われ、必要に応じて試料をラボに送付し、GC-MS等の確立された方法により詳細な分析を行う。この2次検査には、試料の送付を含め最低数日の日数を要する。

### 3. TBT の蛍光 X 線分析

元素分析の方法としては、原子吸光分析、誘導結合プラズマ分析等の多くの方法があるが、結果の判定が比較的容易であり、試料の前処理等の複雑なプロセスが不要である蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence analysis) が現場での1次検査に適する。そこで、TBT 塗膜の蛍光 X 線分析を実際に行い、その適合性を評価し問題点を考察した。

### 3.1 原理と装置構成

X 線が入射すると物質を構成する原子の軌道電子の一部が励起されて軌道に空孔ができる。エネルギー準位の高い外殻の電子が空孔のある軌道に遷移するときに電磁波 (X 線) を放出する。この X 線は軌道エネルギーの差に相当する固有のエネルギー (波長) を持っており、特性 X 線 (または固有 X 線) とよばれる。一つの元素には多数の特性 X 線があるが、最内殻の K 殻に 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 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 (放出される光子数が多い) ために分析に適している。したがって、X 線 (プローブ X 線) を照射したときに元素から放出される X 線 (蛍光 X 線) のエネルギーまたは波長を分析することで成分元素が特定できる。

図3に、蛍光 X 線分析装置の構成を示す。装置主要部は、プローブ X 線を発生させる管球とその電源、特性 X 線の分光器と検出器からなる。電源は、測定したい元素と特性 X 線の種類により 10kV から 50kV 程度が必要になる。

特性 X 線の分析には、波長分散型とエネルギー分散型の二つの分光方式がある。前者は回折結晶を用いるため装置が大型になるが分解能が優れている。後者は分解能は低い装置がコンパクトで、X 線の飛行距離を短くできるため大気による減衰の影響を小さくできる。エネルギー分散型分光には、検出器に半導体 (SSD) を用いる方式と PIN フォトダイオードを用いる方式がある。前者は液体窒素による冷却が必要で

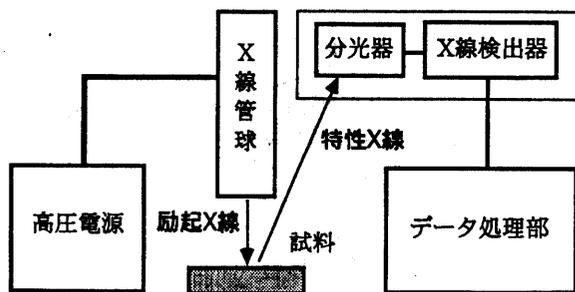


図3 蛍光 X 線分析装置の構成

表1 試料とした TBT 塗膜の成分

成分	重量%
OMPワニス	32.2
亜酸化銅(Cu <sub>2</sub> O)	42.0
ベンガラ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.0
体質顔料	6.0
ヨウ変剤	1.0
溶剤	17.8
TBT換算含有量	8.5

あるが分解能が比較的良好（～150eV）。後者は、分解能が低い（～250eV）が装置をもっともコンパクトにできる。

### 3.2 分析の例

#### (1) 試料

船舶技術研究所で平成2年度に行われたTBT系防汚塗料の海水中溶出試験で使用された試験片を試料として用いた。防食塗装をした150mm×100mm×4mmの鋼板の片面に膜厚300μm程度のTBT系防汚塗料が塗装されている。その成

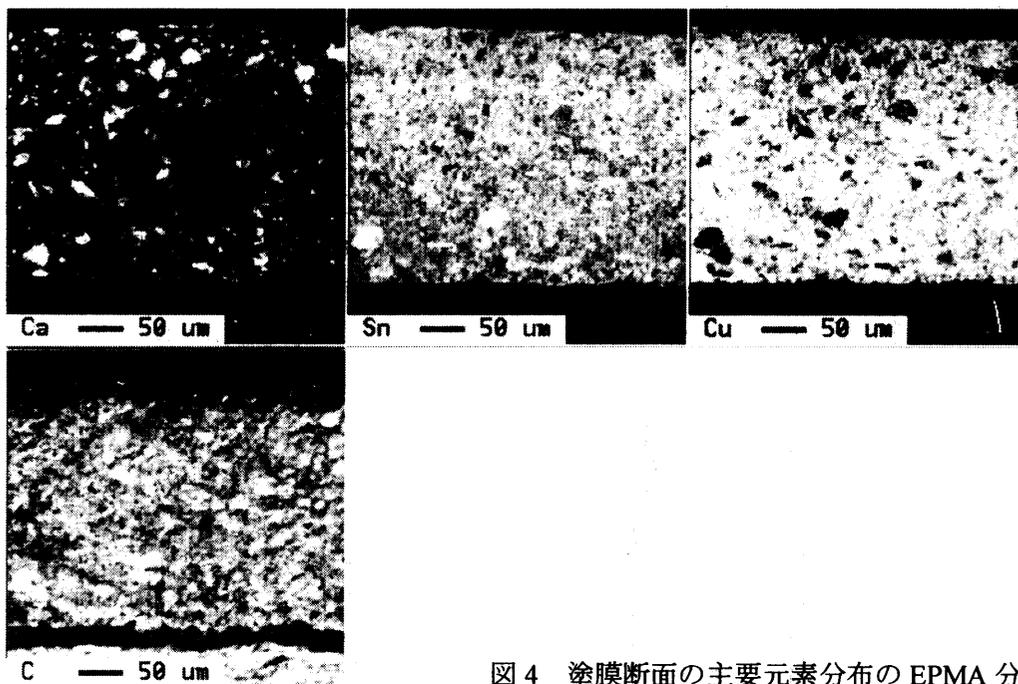


図4 塗膜断面の主要元素分布のEPMA分析

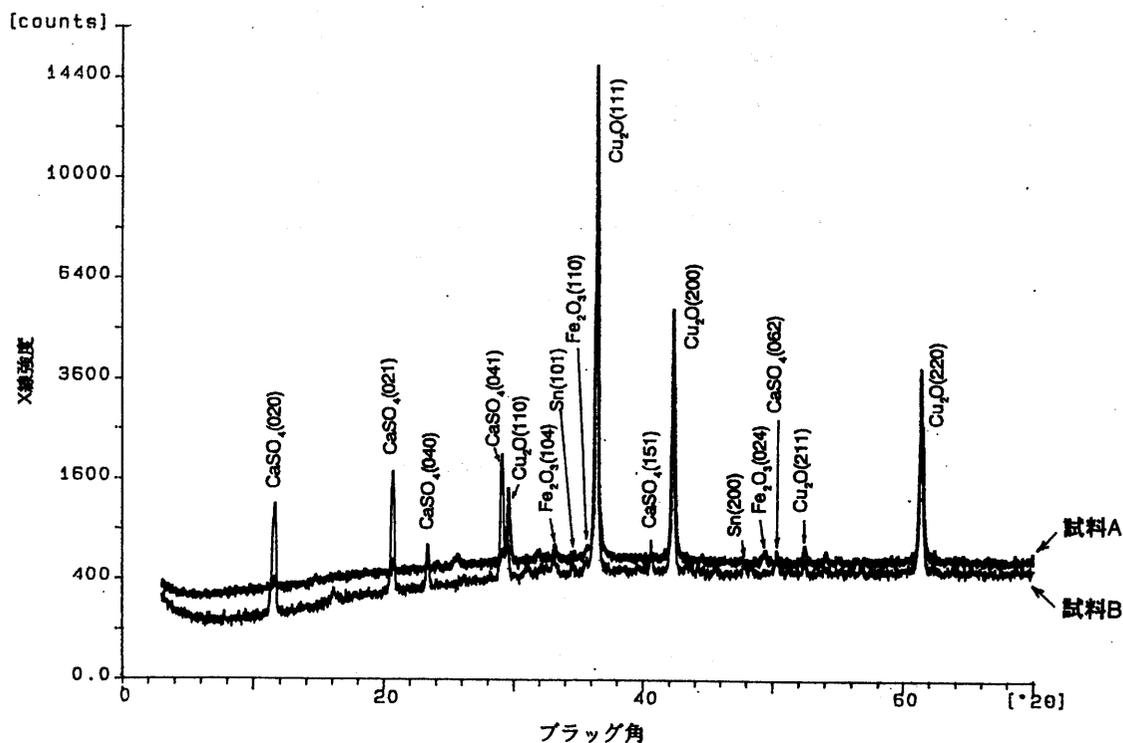


図5 X線回折による試料表面の分析結果

分は表 1 に示す。試料 A は大気中保存されたもの、試料 B は回流水槽で溶出試験を行ったものである。

試料 A について、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) で調べた主要な元素の塗膜断面分布を図 4 に示す。スズ (Sn) 及び銅 (Cu) は塗膜内にほぼ均一に分布している。体質顔料である硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4$ ) 中のカルシウム (Ca) は、 $10\mu\text{m}$  程度の粒子として全体に分散している。図 5 に塗膜表面の X 線回折パターンを示す。もっとも強い回折強度が得られたのは亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) であり、このほかにベンガラ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及び硫酸カルシウム ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が同定された。X 線回折では非結晶性の有機ス

ズのピークは現れないが、金属スズの微小なピークが同定された。

## (2) 蛍光 X 線分析結果

スズの特異 X 線としては、Sn-K $\alpha$ 線と L $\alpha$ 線の 2 種類が分析に使える。K $\alpha$ 線は、エネルギー 25.275 keV、波長 0.049 nm で付近に妨害 X 線がなく、また X 線強度も高いので、大気中での分析でも問題がなく、信頼性の高いデータが得られる。一方、励起するためには高エネルギーのプローブ X 線 (35keV 以上) が必要で、電源が大型化し X 線遮蔽材も厚くなる。L $\alpha$ 線は 3.444 keV、0.3600 nm であり、低エネルギーのため電源は 10kV 程度ですみ X 線遮蔽も比較的容易である。しかし、強度が低いため他の X 線の妨害

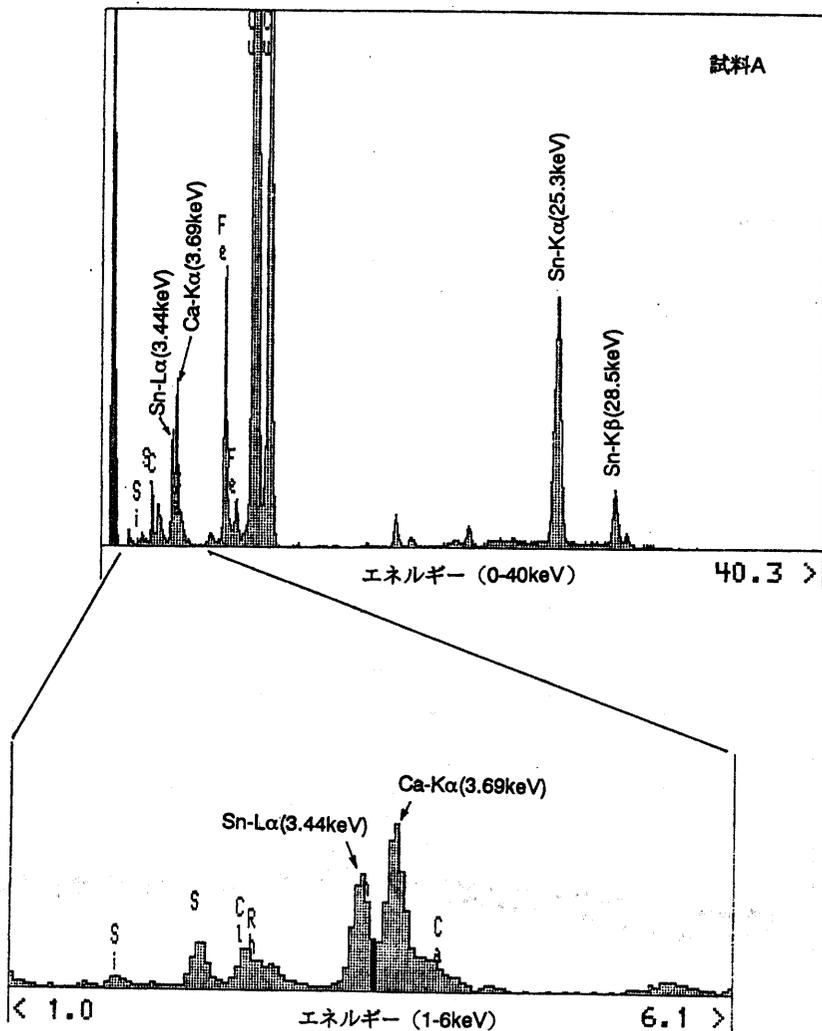


図 6 エネルギー分散型分光 (SSD 検出器) による TBT 系塗膜の分析 (試料 A)

や大気による減衰を受けやすい。

図 6 は、試料 A についてエネルギー分散型 (SSD 方式) の装置を用いて分析した結果である。プローブ X 線の発生条件は 35kV, 80 $\mu$ A (Rh 管球) である。Sn-K $\alpha$ 線は明確に検出されている。Sn-L $\alpha$ 線のピークは、0~6 keV の範囲を拡大した図の中央付近にあり、ピーク幅が広く Ca-K $\alpha$ 線 (3.692 keV, 0.3358 nm) と完全には分離されない。

Mo 管球, 20kV, 250 $\mu$ A という条件での PIN フォトダイオードによる分光分析結果を図 7 に示す。図 7(a)は図 6 と同じ試料 A の結果であるが、エネルギー分解能が約 250eV と低いため、

分離は可能であるものの Sn-L $\alpha$ と Ca-K $\alpha$ のピークの重なりは大きくなっている。浸漬による表面からの溶出のために、スズ濃度が低くなっている図 7(b)の試料 B 場合には、Sn-L $\alpha$ のピークが Ca-K $\alpha$ のピークの裾に重なって不明確になっている。この場合、Sn を同定するためにはピーク分離 (deconvolution) 処理が必要である。

K $\alpha$ 線と L $\alpha$ 線は分析深さにも違いがある。Sn-K $\alpha$ 線は高エネルギーであるため分析深さが数百 $\mu$ m と深い。サンプリングした試料の層は 100 $\mu$ m のオーダーと推定されるので、定量分析を行う場合に誤差を生じることになる。L $\alpha$ 線の浸透深さは 30 $\mu$ m 程度で透過の問題は生じない。

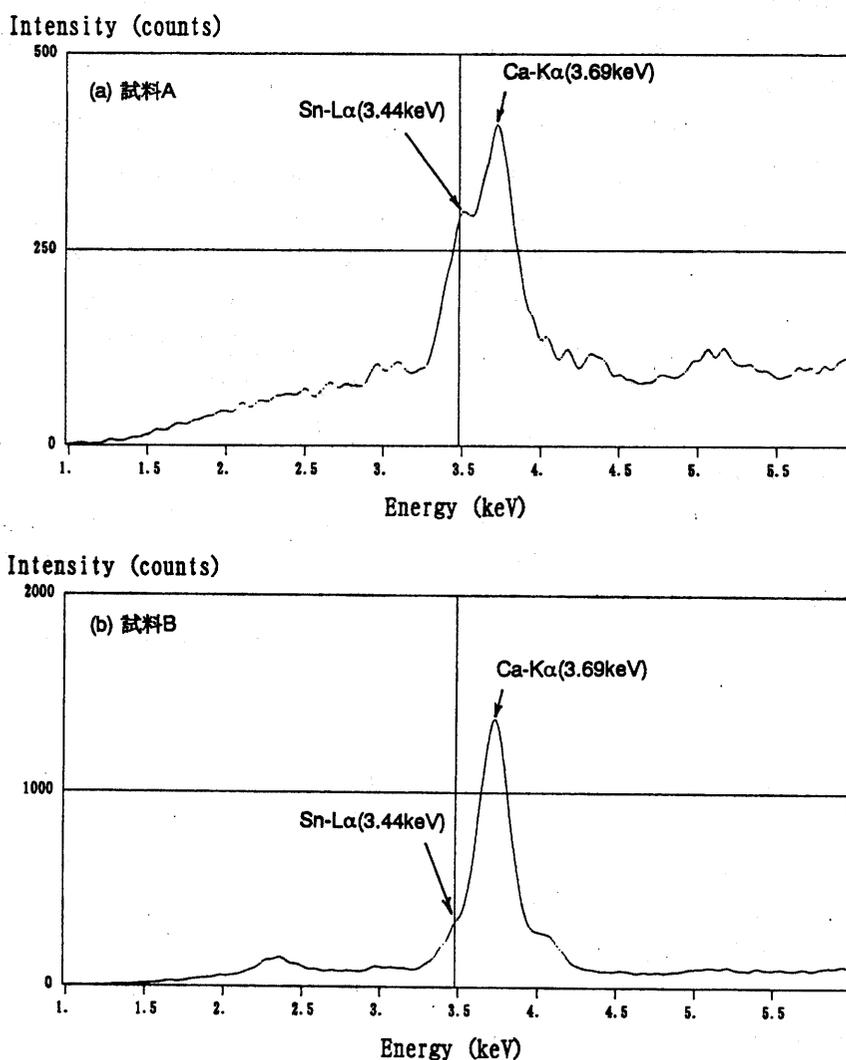


図 7 エネルギー分散型分光 (PIN フォトダイオード検出器) による Sn-L $\alpha$ 線の分析 ;  
(a) 試料 A, (b) 試料 B

図7が示すように、塗膜中スズのL $\alpha$ 線を対象とする場合、Ca-K $\alpha$ 線は無視しがたく、PIN フォトダイオード検出器では分解能が不足する。分解能を向上させるためには、図6のSSD検出器が優れているが、液体窒素で冷却する必要があり現場検査には適さない。この意味で、小型化が可能であれば波長分散型分光方式が適するであろう。小型機で実績のあるエネルギー分散型の場合、Sn-K $\alpha$ 線を併用することでより確実な分析を行える。

#### 4. 開発課題

前章の検討を踏まえ、開発・整備すべき課題を整理すると、以下のようになる。

##### (1) サンプリング(試料採取)方法

サンプリングにあたっては、船体に重大な損傷を与えないことが重要である。また、有機スズ系塗料の上にシーラーコートを行い、その上に非スズ系塗料を重ね塗りすることは条約上でも認められると考えられ、シーラーコートの下塗膜を採取しないことも必要である。蛍光X線分析を前提とすると、試料は専用の治具を用いてサンドペーパーで船体塗装表面を削り取り、そのまま分析装置の検出部に装着できるといったサンプリングキットを用意する必要がある。

##### (2) 検査用蛍光X線分析装置の開発

蛍光X線装置には分光方式及び検出器の種類によりいくつかの型がある。PIN フォトダイオード式の可搬型装置がすでに開発されているが、現状では分解能等に問題がある。しかし、これをベースにスズに特化して改良することで、検査現場に対応できる装置が開発できると考えられる。検査に適合する装置として次の2方式が想定できる。

- ①対象X線にSn-L $\alpha$ 線を用い、分解能確保のために波長分散型分光器を用いる。電源は小型ですみ遮蔽も容易であるが、分光器の小型化が必要である。
- ②エネルギー分散型の分光器を用い、液体窒素

不要のPINフォトダイオード検出器を用いる。Sn-L $\alpha$ 線だけではCa等との分離に問題があるためSn-K $\alpha$ 線を併用する。高エネルギーのSn-K $\alpha$ 線に対応する検出器の構成等が課題となるであろう。

##### (3) スズ検出の判定、装置の操作性

スズの存在を判定する濃度の閾値を定めるために、実証データが必要である。また、機器の操作及び判定を支援するソフトウェアの開発が必要である。

##### (4) ラボの支援体制

1次検査でスズが検出され、禁止物質かどうかの厳密な判定の必要が生じた場合に2次検査を行う支援体制が必要である。分析機関として、GC-MS等の分析装置をもち、かつ常時専門の技術者が対応できる中立的な機関が望ましい。

#### 5. まとめ

条約による有機スズの禁止は、TBTによる環境汚染対策として大きな意義がある。この条約の発効にそなえ、有効な検査方法が必要である。そこで、迅速性と現場適応性から、スズの検出を行う1次検査とラボにおいてTBT分析を行う2次検査の2段階の方法を提案し、1次検査としての蛍光X線分析によるTBT塗膜の分析を行い問題点の検討を行った。その結果、蛍光X線分析による1次検査は現場で容易に実施できる方法と評価できるが、実用化にはいくつかの課題がある。技術的可能性の詳細な調査検討をすることで具体的な機器の仕様が提案できると考えている。

#### 謝辞

X線回折は当所の元・重点研究支援協力員、矢野不二夫氏の協力によります。塗膜の性質及び分析方法に関して中国塗料(株)研究センターのご協力を、また蛍光X線分析に関して理学電機工業(株)のご協力を得ました。感謝の意を表します。