有機スズ系防汚塗料の検査技術の開発

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、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 TBT 系塗膜の使用を禁止する AFS 条約を採択した。本条約が発効すれば、2008 年以降 TBT 系塗膜を塗った船舶は条約批准国への寄港が出来なくなる。この条約の実効性を確保するためには、船体上の塗膜の検査方法の確立が必要である。本研究ではすでに前報 [1,2,3] で示した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た。本報告では、1 次検査用機器の改良と２次検査手法について報告する。

2　塗膜の採取方法

開発した塗膜採取機を写真１に示す。基本的には前報 [2,3] と同じ原理に基づくが、より小型化を図った上に、採取機の先端に採取具３個（サンドペーパー２個、サンドブラスト処理１個）を取付、塗装面に押しつけ回転させ塗膜を採取する方式を採用した。この時、安定した XRF 分析結果を得るためにはある一定量以上の試料量が必要となる。分析面積（φ10mm）は XRF 装置により固定であることから、塗膜採取量（塗膜厚さ）を変えた場合の Sn-Lα線強度の変化を TBT 系塗膜２種について調査した。図１に示す結果によれば Sn-Lα線強度が塗膜採取量 4mg 以上でほぼ一定になることから、XRF 分析に必要な塗膜は 4mg 以上とし、塗膜の状況によりサンドペーパーの粗さや回転回数を変えることで対応することとした。

3　１次検査（XRF 分析）

１次検査に用いる蛍光Ｘ線分析装置は前報 [3] に示した可搬型で冷却装置の不要なエネルギー分散型とした。また、定量には Sn-Lα線を用いた。その検量線を図２に示す。AFS 条約で規定される Sn 量の閾値は 0.25%で、これを越えた塗膜は２次検査に送られる。図３に日本造船研究協会の RR-E102 委員会 [4] で収集された非 TBT 系船底塗料の分析結果を示す。図には誘導結合プラズマ発光による分析値に対する１次検査の XRF 分析値を示している。これらの塗膜には Cu や Zn の不純物として Sn が含有していることが予想されたが、AFS 条約の閾値を超えるものは無かった。

写真１　塗膜試料採取機

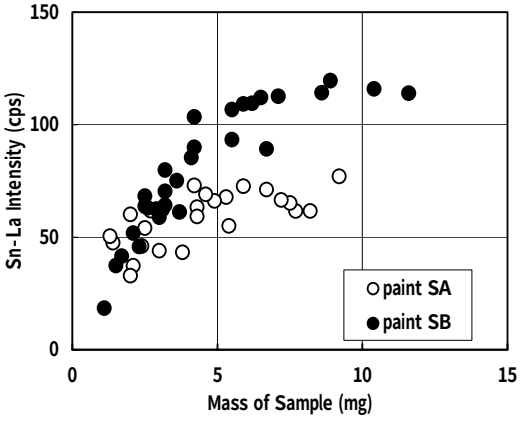


図１　塗膜試料採取量と Sn-Lα線強度

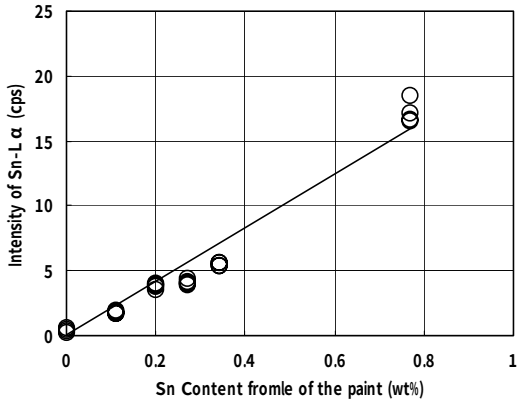
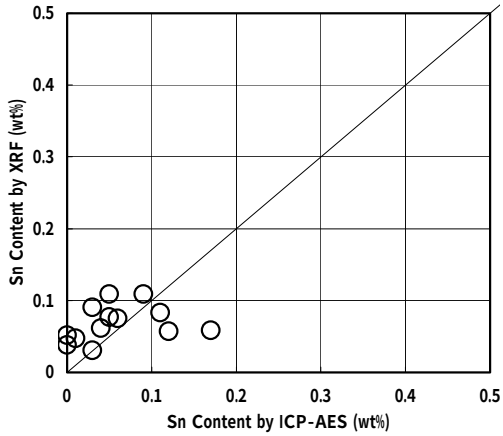


図２　検量線（Sn-La 線強度）



図－３　微量な Sn を含む船底塗料の ICP と XRF（１次検査）分析結果

４　２次検査（GC-MS 分析）

２次検査では１次検査で閾値を超えた塗膜について、サンドブラスト処理を行った採取具によって採取された塗膜試料をキシレンで抽出し、アルカリ水溶液で処理したのち、環境中の TBT 分析手法 [5]にならい一連の前処理を施した。すなわち脱水後、臭化プロピルマネシウム THF 溶液を用いて TBT をプロピル化し、さらにヘキサンで抽出、濃縮、クリーナップの後、内部標準としてテトラブチルスズの重水素置換体を定量加え、GC-MS で SIM 法により定量分析する。GC-MS 操作条件を表１に示す。図４に示すようなクロマトグラムが得られ、このピークは質量分析により TBT の誘導体であることが確認された。

表１　GC-MS 操作条件

GC	カラム	5% phenyl methyl silicon (30 m×0.25 mm, film thickness 0.25 μm)	
	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: 1 min) 1 μL 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

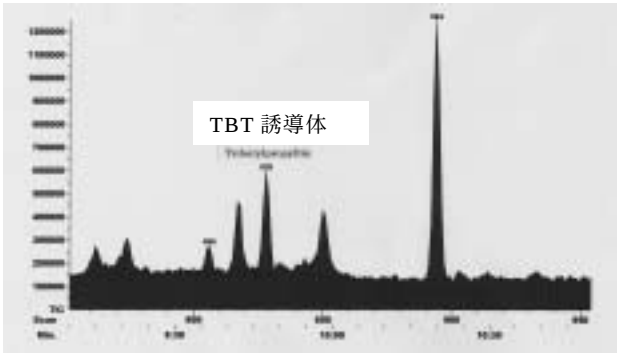


図４　TBT 含有塗膜の GC-MS 分析結果

５　まとめ

船舶検査の場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た。

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)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
2)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
3)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
4)(社)日本造船研究協会「RR-E102 有機スズ系防汚剤の使用規制に関する調査研究」、平成 14 年度報告書、(2003)
5)環境庁水質保全局水質管理課「外因性内分泌撹乱物質調査暫定マニュアル」(平成 10 年)、X-1