

EDXによる建築用内壁塗料中の重金属分析 —中国VOC規制対策—

守屋 宏一¹、Liu jianhong²

1. 株式会社島津製作所、2. 島津企業管理（中国）有限公司

ユーザーベネフィット

- ◆ 塗料を化学的な前処理なく、試料容器に入れるだけで分析が可能です。
- ◆ 重金属スクリーニングに十分な検出下限(5 mg/kg以下)を有しています。
- ◆ 装置の操作も簡単で、どなたでもすぐに分析可能です。

■はじめに

中国国家標準化委員会は、2020年3月4日付けで、製品に含有される揮発性有機化合物(VOC)などの有害物質の制限量に関する9件の国家強制標準(GB)を公布し、塗料、接着剤、インク、洗浄剤について含有量制限を標準化しました。この規制は中国国内の企業だけでなく、中国向け製品を製造する日本国内の企業にも対応が求められています。

中国国内では都市建設が依然堅調に進んでおり、建築用内壁塗料の需要は増加しています。内壁塗料は一般に水、顔料、乳液、充填剤で構成されていますが、塗料中に含まれる重金属は環境、人体への悪影響が懸念されることから標準規格GB 18582-2020『建築壁用塗料中の有害物質の制限量』にて使用限度量の規制基準が設けられました(施行日2020年12月1日)。

本稿では化学的な前処理無く、簡便に分析できるEDX-7000を用いた、VOC規制対象の重金属4元素スクリーニング分析についてご紹介します。

■内容

今回国家標準化委員会が策定した9件のGBは中国大気汚染防止を目的とするもので、罰則のある強制基準です。建築向けのGBではホルムアルデヒドやベンゼン系化合物の使用規制に言及されていますが、金属重元素についても同様に規制対象となっています。建築用塗料ではこれまでGB 18582-2008『室内装飾材料 室内壁用塗料中の有害物質の制限量』とGB 24408-2009『建築用外壁塗料中の有害物質の制限量』の国家標準がありました。GB 18582-2020『建築壁用塗料中の有害物質の制限量』はこれらに取って代わる新標準となります。

GB 18582-2020で規制対象となる水性壁面塗料および化粧板塗料中の重金属とその規制量を表1に示します。

表1 規制有害物質と上限値

元素	規制上限値 [mg/kg]	
全Pb	90	
可溶性 重金属含有量	Cd	75
	Cr	60
	Hg	60

■元素

GB 18582-2020記載の規制対象である重金属4元素²⁴Cr, ⁴⁸Cd, ⁸⁰Hg, ⁸²Pbについて、検量線法で評価しました。

■検量線試料

市販建築用内壁塗料に標準液を添加して計6水準の標準試料を調製しました。表2に各濃度を示します。

表2 検量線試料濃度 [mg/kg]

標準試料	Pb	Cd	Cr	Hg
1#	155	25	106	20
2#	121	50	80	42
3#	90	76	61	61
4#	60	101	40	79
5#	30	125	21	100
6# (ブランク)*	7	0	10	0

*化学分析値

■試料前処理

検量線用試料を図1に示します。市販ポリエチレンフィルムとポリエステルフィルムで試料を挟んで包み、ポリエステルフィルムを下面にして測定しました。なお、ポリエチレンフィルムは重元素を含んでいないことを確認しています。



図1 検量線試料

■検量線

検量線を図2に示します。

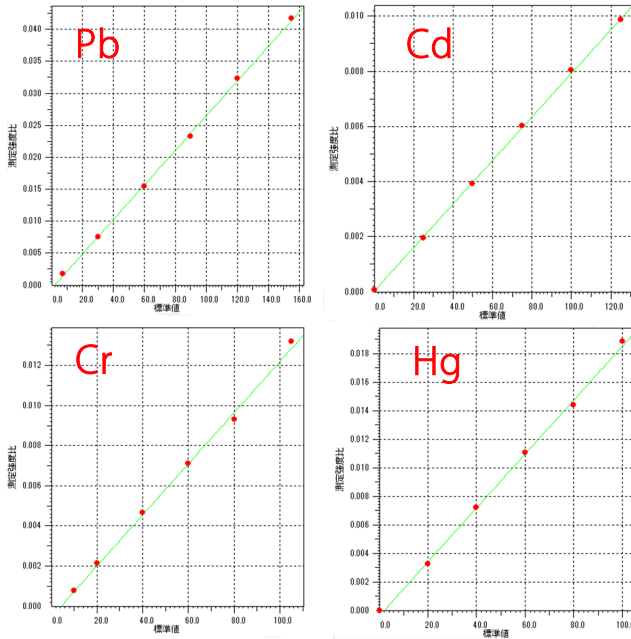


図2 検量線

■検出下限・定量下限

検量線から算出した理論検出下限(3σ)および理論定量下限(10σ)を表3に示します。

表3 検出下限・定量下限 [mg/kg]

元素	Pb	Cd	Cr	Hg
検出下限	1.2	1.3	4.2	1.3
定量下限	3.9	4.4	14	4.2

■再現精度

標準試料3#について、単純10回繰り返し再現性試験結果を表4に示します。

表4 再現性試験結果 [mg/kg]

	Pb	Cd	Cr	Hg
1	86.2	76.5	63.6	61.0
2	89.3	77.9	65.6	61.4
3	88.6	77.7	65.1	61.8
4	88.2	79.7	62.8	61.7
5	90.2	79.0	61.0	64.2
6	90.1	75.7	58.8	59.3
7	90.5	77.6	62.5	62.7
8	89.6	77.6	65.0	63.9
9	91.5	79.0	62.1	60.8
10	91.9	78.4	64.5	60.2
平均値	89.6	77.9	63.1	61.7
標準偏差	1.7	1.2	2.1	1.5
変動係数 [%]	1.9	1.5	3.4	2.5

■定量分析・精度

市販の内壁塗料に標準液を添加し、図2の検量線を用いて定量分析を行いました。添加濃度と定量値およびその差を表5に示します。

差の最大値(絶対値)が4.8 mg/kgで再現精度2 mg/kg程度と考慮しても規制上限値60~90 mg/kgのスクリーニングが可能です。

表5 定量分析結果 [mg/kg]

試料		Pb	Cd	Cr	Hg
A	定量値	19.2	13.7	13.3	10.9
	添加濃度	19.2	14.6	13.0	11.8
	差	0.0	-0.9	0.3	-0.9
B	定量値	41.9	39.7	28.5	27.9
	添加濃度	45.5	38.4	30.1	30.0
	差	-3.6	1.3	-1.6	-2.1
C	定量値	57.9	51.3	43.1	39.7
	添加濃度	62.7	52.4	43.3	43.0
	差	-4.8	-1.1	-0.2	-3.3
D	定量値	106.2	90.6	77.7	73.5
	添加濃度	108.6	90.5	74.3	71.7
	差	-2.4	0.1	3.4	1.8

測定条件

装置	: EDX-7000
元素	: Cr, Cd, Hg, Pb
分析グループ	: 定量
検出器	: SDD
X線管球	: Rhターゲット
管電圧一管電流	: 30 (Cr), 50 (Cd, Hg, Pb) [kV] —Auto [μA]
コリメータ	: 10 [mmφ]
1次フィルタ	: #1 (Cd), #3 (Cr), #4 (Hg, Pb)
雰囲気	: 大気
積分時間	: 100 [秒]×3Ch (#1, #3, #4)
デッドタイム	: 最大30 [%]

■まとめ

内壁塗料中の重元素スクリーニング分析において、EDXによる元素分析が有効であることがわかりました。以下にこれら特長をまとめます。

1. 非破壊分析
測定終了後の塗料を他の分析に用いることができます。
2. 化学的な前処理不要
塗料を容器に入れるだけで測定できます。また、酸等の試薬を使用しないため、環境負荷が少ないです。
3. 分析精度
検出下限値は5 mg/kg以下、再現精度2 mg/kg程度であり、スクリーニング分析に十分な精度を有しています。
4. 操作性
前処理と同じく、装置の操作も簡単であり、どなたでもすぐに分析を行うことができます。

参考文献

中华人民共和国国家标准 GB 18582—2020
建筑用墙面涂料中有害物质限量

本稿は、2020年に島津中国にて発行された内容です(EDX-038)。