

油性材料の微量元素測定用標準物質及び分析法に関する調査研究

有賀智子*

(2017年2月7日受理)

A survey on reference materials and analytical methods for determination of trace elements in oil-based paints

Tomoko ARIGA

Abstract

In our daily life, we use various types of oily materials such as edible oils, petroleum products, lacquers, adhesives and oil-based paints. With increase of interests in protection of our health, regulations of toxic substances in these materials have been tightened, and requirements for ensuring a reliability in analytical testing have been stricter. In addition, number of samples being tested is increasing day by day. However, conventional analytical methods shown in major standards such as ASTM, ISO, and EU standards, EN 71 would not fit for this current situations, because of the highly analytical skills and the complicated time-consuming analytical procedures. Furthermore, few reference materials required for calibrating and validating the analytical methods have been available, which resulting in difficulty to ensure analytical reliability.

This survey treats oil-based paints as an issue, focusing on the following point; related international and domestic regulations, analytical methods adopted in major standards and their trends in scientific journals, and reference materials distributed by national metrology institutes. Expecting analytical methods and reference materials for the increasing demands are also described.

1. はじめに

私たちは日頃の生活の中で、食料品や工業製品として様々な性質の液体を利用している。身近なものとしては、飲料水や食酢、台所用漂白剤等の水系の液体のほか、食用油や重油、石油等の油類、塗料やラッカー、染み抜き剤、接着剤等の非水系の液体が挙げられる。近年、食料品や工業製品の安全性に対する社会的な関心が高まってきており、これらの液体に含まれる有害金属元素の精確な定量に対するニーズも高い。本調査研究で研究対象とした油性材料とは、非水系の液体全般を指している。油性材料が有する極性や粘性は水とは異なるため、任意の

割合で水と混和させたり、金属イオンを溶解させたりすることが難しい。したがって、油性材料に水系の液体試料を対象とした従来の希釈法や元素添加法、微量元素測定法をそのまま適用することは困難であり、油性材料中の金属元素を分析する際には非水系の液体にも適用可能な手法の検討が必要である。

油性材料の中でも塗料は、私たちが日常使用する様々な工業製品の表面を着色、保護するための工業材料として広く使用されている。塗料は主に着色顔料、添加剤、樹脂、溶剤から構成されている。これらのうち着色顔料は塗料としての性質を決定する最も重要な構成成分であり、直径 10 nm ~ 800 nm 程度の金属化合物の粉体粒子であることが多い。粉体粒子はそのままでは水に溶解しないため、塗料製造の際には有機溶剤や樹脂等に着色顔

* 物質計測標準研究部門環境標準研究グループ

料を均一に分散させている。かつては着色顔料として酸化鉛、硫化水銀、クロム酸鉛などの有害金属化合物が用いられており、有機水銀や有機スズ等の有害金属化合物が防錆剤や防カビ剤等の添加剤として用いられていたこともあった。現在では有害金属が環境や人体へ及ぼす悪影響を踏まえて国内外で工業製品に関する様々な規制が整備されつつあり、有害金属の塗料への使用も規制の対象となっている。ただし、塗料の製造の過程で着色顔料や添加剤として規制対象金属が微量に混入する可能性もある。また、有害金属化合物を使用した着色顔料や添加剤は比較的安価であることから、規制が十分整備されていない国では未だ安価な塗料に使用されていることもある。実際、米国消費者製品安全委員会（US Consumer Product Safety Commission, CPSC）は鉛含有量が規制値を超えているとして2007年の1年間で2000万件近くのアジア製玩具のリコールを行っている¹⁾。塗料に含まれる有害金属に対する規制は年々厳しくなっていることから、塗料中有害金属の迅速かつ正確な定量技術のニーズは高い。

本調査研究では、油性材料の中でも着色顔料や防錆剤等として有害金属を含む可能性が高く、かつ身近な工業製品に必要な塗料に着目し、塗料中有害金属に対する規制やその分析法、及び標準物質の現状について調査した。また調査結果をもとに、今後需要が高まると予想される分析法や標準物質について考察した。

2. 有害金属元素

一部の金属、半金属元素（本稿では合わせて金属元素と呼ぶ）は体内に吸収されると人体に必要なミネラルの働きを阻害し、その結果として様々な身体・精神症状を引き起こす。近年の研究では、一部の金属元素は内分泌攪乱作用を有しており、環境中に放出されることにより生態系に悪影響を及ぼすことも明らかになってきた。本章では、これらの金属元素のうち塗料の原材料として従来主に使用されてきた鉛（Pb）、水銀（Hg）、カドミウム（Cd）、ヒ素（As）、スズ（Sn）の有害性についての詳細や、近年の大まかな規制の流れについてまとめた。

2.1 鉛（Pb）

Pbは金属の中でも塗料へ最もよく用いられてきた元素であり、かつては着色顔料や防錆顔料として多く使用されていた。Pbを含む塗料は含鉛塗料（Lead-Based Paint, LBP）と呼ばれ、家屋の内装・外装や家具、鋼構

造物、自動車等の塗装に広く用いられてきた。しかしPbは人体に有害な元素であり、低濃度であっても継続的に暴露され続ければ鉛中毒を引き起こす。また、高濃度の鉛に曝されると神経系に異常をきたして鉛脳症を引き起こしたり、腎障害を引き起こしたりする。幼児がPbを摂取した場合には、知能低下や発育不全、問題行動、貧血、難聴等を引き起こす可能性があることも明らかになっている²⁾。米国での調査では、1978年より以前に建設された家屋の塗装には含鉛塗料が使用されており、幼児のPbへの曝露は主にこれらの含鉛塗料の塗装片を誤飲したり、その粉塵を吸い込んだりすることにより引き起こされていることが明らかになった³⁾。Pbの有する人体への有害性を踏まえて、近年国際的にも含鉛塗料を廃絶する動きが盛んになっている。2009年にスイスのジュネーブで開催された第2回国際化学物質管理会議（International Conference on Chemical Management, ICCM）において、含鉛塗料廃絶のための国際的な組織として“鉛含有塗料の廃絶に取り組む世界同盟（Lead Paint Alliance, LPA）”が設立され、2020年までに含鉛塗料を廃絶することを目標に掲げている。

2.2 水銀（Hg）

Hgは摂取経路による差はあるものの無機水銀、有機水銀いずれの化学形態でもほとんどの場合、人体に重大な悪影響を及ぼす。有機水銀は水俣病の原因物質として知られ、体内に取り込まれることによって中枢神経に重大な障害を引き起こす。特にメチル水銀は環境に排出されると生体内に蓄積されやすいため、生物濃縮によってヒトだけではなく野生生物へも悪影響を及ぼす。無機水銀は経口摂取されると消化管に潰瘍を引き起こしたり、あるいは慢性的な曝露により腎障害を引き起こしたりすることが知られている。

現在では先進国におけるHgの使用量は減少しているが、1992年より以前には微生物やカビの発生を抑えるための添加剤としてラテックス塗料に酢酸フェニル水銀（phenylmercuric acetate, PMA）が添加されており、家屋の内装・外装に使用されていた。1980年代には米国のミシガン州で子供が水銀中毒による肢端疼痛症を発症する例が複数報告され、その後の調査でこの水銀中毒の主原因は家屋のラテックス塗料の塗装から揮発したHgであることが明らかになった⁴⁾⁻⁶⁾。これを受けて、米国では1991年に塗料へのPMAの添加が禁止された⁷⁾。また、国際的にもHgの使用や環境への排出は厳しく制限されつつある。2013年にはスイスのジュネーブで行われた政府間交渉委員会（Intergovernmental Negotiating

Committee, INC) において Hg 及び水銀化合物の環境への人為的な排出からヒトの健康及び環境を保護することを目的として“水銀に関する水俣条約”が合意され、同年熊本市及び水俣市で条約が採択された。本条約は電池や照明用蛍光灯等、一定量以上の Hg を含む製品の製造、輸出、輸入を 2020 年までに原則禁止することを掲げている。塗料に含まれる Hg については条約の対象として明記はされていないが、本条約は工業製品への Hg の使用全般を禁止しているため塗料も当然規制の対象となる。

2.3 クロム (Cr)

Cr はクロムグリーンやクロムイエロー等の塗料用着色顔料中に含まれる金属元素である。Cr の中でも六価クロム (Cr (VI)) の毒性が最も高く、空気中の Cr (VI) を吸い込むと鼻粘膜の炎症、喘息、咳等の呼吸器の不調を引き起こす。また Cr (VI) は発がん性を有しており、体内に取り込まれると肺がんや胃がんを誘発することも知られている⁷⁾。欧州では電子・電気機器への Cr (VI) の使用は RoHS 指令 (Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment: Restriction of Hazardous Substances (RoHS) Directive) によって規制されている。この RoHS 指令は塗料については直接の規制対象としていないものの、電子・電気機器には塗料が使用されている場合が多いため塗料も当然規制の対象となる。

2.4 カドミウム (Cd)

Cd はカドミウムイエローやカドミウムレッド等の無機顔料に含まれる金属元素である。日本国内では 1910 年代以降に未処理の工業排水に含まれていた Cd によって、富山県の神通川下流域でイタイイタイ病と呼ばれる公害病が発生した。Cd は腎臓に蓄積されやすく、高濃度に蓄積された場合には腎疾患を引き起こす。Cd は人体に強い毒性を有することが明らかになっており、現在では国内外で塗料への Cd の使用が制限されている。日本国内においては、食品衛生法によって指定の玩具に使用される塗料の Cd 含有量の上限が 75 mg/kg に規定されている。

2.5 ヒ素 (As)

As はエメラルドグリーン等の着色顔料に含まれる金属元素であり、単体ヒ素やヒ素化合物等ほとんどの化学形態において人体に強い毒性を示す。As を多量に飲み込んだ場合には消化管に炎症が起き、胃痛や嘔吐、下痢

を引き起こす。重症の場合には死に至ることもある。長期的に As を摂取し続けると、皮膚炎や末梢神経障害、造血機能の低下による貧血等を引き起こす。また、As は発がん性を有することも明らかになっており、肺がんや皮膚がんの原因となる。As の持つ毒性を踏まえて、日本国内では食品衛生法により指定の玩具に使用される塗料の As 含有量の上限は 25 mg/kg と規定されている。

2.6 スズ (Sn)

船体にフジツボ類やイガイ類等の海洋生物が付着するのを防止するため、船体の塗装には防汚塗料と呼ばれる塗料が用いられる。防汚塗料には殺生物剤として有機スズ化合物が添加されており、中でも殺生物剤としての効果が高いトリブチルスズ (tributyltin, TBT) と呼ばれる有機スズ化合物は 1970 年代から 1980 年代にかけて広く用いられてきた。しかしその後の研究で有機スズが内分泌攪乱作用を有していることが明らかになったため⁸⁾、TBT は環境に悪影響を与える物質として 1980 年代に欧州で使用が制限された⁹⁾。その後 2001 年に国際海事機関 (International Maritime Organization, IMO) が採択した「船舶の有害な防汚方法の規制に関する国際条約 (International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on ship, AFS 条約)」¹⁰⁾ においては、全ての大きさの船舶に対して TBT を含む防汚塗料の使用が禁止されている。

3. 工業製品中有害金属についての規制等

これまでの調査や研究で一部の金属元素が人体や生態系へ毒性を有することが徐々に明らかになってきたため、現在では工業製品中の有害金属に対する様々な規制が整備されつつある。塗料中有害金属の上限値を定める規制には、塗料に含まれる有害金属の全量の上限値を定めるものと、塗装表面からの有害金属の溶出量の上限値を定めるものの二種類がある。前者には RoHS 指令や ELV 指令 (End-of Life Vehicles Directive) 等が該当する。これらの指令は直接の規制対象としては塗料を挙げていないが、塗料は製品材料として工業製品に汎用されるため当然これらの指令の規制対象となる。後者には食品衛生法や欧州の統一規格である EN71-3 が該当する。これらの規制は塗装薄膜や塗装粉末、または塗装を施した製品の一部を特定の溶液中に浸漬した際に溶出する有害金属の溶出量の上限値を定めている。工業製品の安全性に対する消費者の意識が徐々に高まってきていることから、近年これらの規制は厳格化しつつある。本章では工

業製品中有害金属についての国外における規制として、RoHS 指令、ELV 指令及び米国消費者製品安全改善法、国内における規制等として食品衛生法及び各工業団体による自主規制の詳細を述べる。

3.1 国外における規制

3.1.1 RoHS 指令

欧州では電気・電子機器に対する有害金属の使用に関して RoHS 指令¹¹⁾ が制定されている。この指令は環境汚染や健康被害を防止することを目的として制定されたものであり、2006 年以降に上市する全ての電気・電子機器に対して Pb, Hg, Cd, Cr (VI), ポリ臭化ビフェニル, ポリ臭化ジフェニルエーテルの使用を制限している。RoHS 指令が定める各規制対象元素の限度値を表 1 に示した。本指令は電気・電子機器を規制の対象としているが、これらの機器の製造には製品材料として塗料も使用されているため、塗料も規制の対象となる。日本国内では同様の規制は制定されていないが、日本から多くの工業製品が欧州を含め海外向けに輸出されていることを踏まえると RoHS 指令に準拠した工業製品が必要であり、日本国内でもそのような製品が製造されている。

3.1.2 ELV 指令

欧州では使用済み自動車から排出される廃棄物を削減する目的で、1997 年に ELV 指令¹²⁾ が制定された。この ELV 指令は 2003 年以降に上市する自動車部品やその材料へ使用される Pb, Hg, Cd, Cr (VI) の上限値を定めている。ELV 指令が定める各規制対象元素の限度値を表 1 に示した。本指令は塗料については明確に規制の対象としていないものの、自動車部品やその材料には塗料も使用されているため、塗料も規制の対象となる。

3.1.3 米国消費者製品安全改善法

消費者製品安全改善法 (Consumer Product Safety Improvement Act, CPSIA)¹³⁾ は米国の消費者製品安全委員会が 2008 年に制定した法律であり、1967 年に成立した消費者製品安全法 (The Consumer Product Safety Act, CPSA)¹⁴⁾ を大幅に修正したものである。消費者製品安

全改善法では、健康に対する社会的な意識の高まりや少子高齢化に伴い子供向け製品の安全性に対する消費者の目が厳しくなっている等の社会情勢を踏まえて子供向け製品の安全性確保のための項目を設けており、子供向け玩具に使用する塗料に含まれる Pb 含有量の上限を 90 mg/kg と定めている。

3.2 国内における規制等

3.2.1 食品衛生法

乳幼児が舐めたり口に含んだりする可能性のある玩具に使用される塗料は、日本国内においては食品衛生法による規制の対象となる。本法律によって塗装中の Pb, Cd, As の移行限度値はそれぞれ 90 mg/kg, 75 mg/kg, 25 mg/kg と規定されている¹⁵⁾。移行限度値とは塗料中有害金属の全量ではなく、幼児が玩具を飲み込んだ場合を想定して胃液を模擬した 0.07 M の塩酸に製品の塗装の一部を一定時間浸漬し、その際に溶出する有害金属の上限値を規定するものである。本規定は 2007 年以前には乳幼児が玩具を口に入れて舐めた場合を想定して、唾液を模擬した 40 °C の水中に塗装薄膜を一定時間浸漬した際の溶出液を測定試料とすることと定めていた。しかし、玩具中に接触や誤飲によって健康に悪影響を与えるレベルで有害金属が含まれているか否かを試験する標準試験方法を定めた欧州の統一規格である、EN 71-3 や ISO 3856 は玩具を誤飲した場合に胃液中で溶出する有害金属の移行限度値を規定していることから、国際的な整合性が取れていないという問題点があった。そのため、食品衛生法は 2008 年に一部改訂され、水中ではなく胃液を模擬した塩酸中に浸漬した場合に塗装薄膜表面から溶出する有害金属の上限値を規定することとなった¹⁶⁾。それに加えて上限値も引き下げられ、規制対象品目も追加されて現在の規定内容となった。

3.2.2 自動車工業会による自主的取り組み

自動車の製造業者から構成される団体である自動車工業会は、ELV 指令を踏まえて Pb, Hg, Cr (VI), Cd の削減目標を独自に定めている。Pb は 2006 年 1 月以降、1996 年当時の 10 分の 1 以下、Hg は 2005 年 1 月以降原則使用禁止、Cr (VI) は 2008 年 1 月以降使用禁止、Cd は 2007 年 1 月以降使用禁止との目標を定めている。

3.2.3 塗料工業会による自主的取り組み

塗料製造業者から構成される団体である日本塗料工業会は、国際的に含鉛塗料廃絶の動きが高まっていることを受け、Pb 含有量が 0.06 % 以下の鉛フリー塗料の開発を自主的に進めている。

表 1 RoHS 指令及び ELV 指令における規制元素の限度値

規制元素	限度値 (mg/kg)	
	RoHS 指令	ELV 指令
Pb	1000	1000
Cr(VI)	1000	1000
Cd	100	100
Hg	1000	1000

4. 塗料中有害金属元素分析法に関する規格

塗料中有害金属元素の分析方法に関する代表的な規格として、ISO 規格や EN 71-3、ASTM standards がある。ISO 規格や EN 71-3 は塗装表面からの溶出量の分析方法について規定しているのに対し、ASTM standards は塗料に含まれる有害金属元素の全量の分析方法を規定している。前者は、塗装薄膜や塗装粉末を塩酸中に浸漬した場合に得られる有害金属の溶出液を既存の元素分析法で分析している。後者の場合には、油性材料である塗料に既存の溶液希釈法や元素添加法、元素分析法をそのまま適用することは通常困難であるため、塗料に何らかの前処理を加えて測定可能な試料としてから分析に用いている。この前処理には大別して二種類ある。一つ目は塗料を分解して液体試料とする手法、二つ目は基材上に検体塗料を塗布し固定化して固体試料とする手法である。ASTM standards では従来、塗料中の有害金属元素を定量するための標準法として ASTM D 3335-85a や ASTM D 3618-05 等のように塗装薄膜を湿式分解または乾式分解して液体試料としてから高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) 等で分析する手法が主に規定さ

れてきた。このような液体試料分析は精確な定量分析法としては非常に有効であるものの、試料前処理に長い時間を必要とし、かつ作業者の熟練を必要とすることからコスト面での問題があった。そのため、液体試料分析はスクリーニングテストのように多数の検体を迅速に試験することが必要な場面では適切でなく、工業製品の生産現場においてはスクリーニングテストで規制値を超える有害金属が検出された製品への精密試験の手法として主に用いられている。近年では工業製品中の有害金属元素を分析するための手法として、煩雑な前処理が不要で低コストかつ迅速な分析が可能な固体試料分析法が注目されつつある。その中でも蛍光 X 線分析法 (X-ray Fluorescence Analysis, XRF) が注目を集めており、2010 年には XRF に対応した新たな規格 ASTM F2853-10 も制定された。本章では、ISO 規格及び ASTM standards の中から代表的な規格について、また EN 71-3 について詳細を述べる。

4.1 ISO 規格

ISO 規格とは国際標準化機構 (International Organization for Standardization, ISO) が制定する国際規格であり、共通の国際規格を提供することによって国家

表 2 塗料中の可溶性金属元素測定法に関する ISO 規格とその概要

ISO	規格名	対象元素	測定法
3856-1: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 1 部：鉛含有量の測定— フレイム原子吸光分析法及び ジチゾン分光光度法	Pb	フレイム原子吸光分析法及び ジチゾン分光光度法
3856-2: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 2 部：アンチモン含有量の測定— フレイム原子吸光分析法及び ローダミン B 分光光度法	Sb	フレイム原子吸光分析法及び ローダミン B 分光光度法
3856-3: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 3 部：バリウム含有量の測定— 炎光発光分析法	Ba	炎光発光分析法
3856-4: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 4 部：カドミウム含有量の測定— フレイム原子吸光分析法及び ポーラログラフ法	Cd	フレイム原子吸光分析法及び ポーラログラフ法
3856-5: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 5 部：液状塗料又は粉体塗料の顔料分中の 6 価クロム含有量の測定— ジフェニルカルバジド分光分析法	Cr(VI)	ジフェニルカルバジド分光分析法
3856-6: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 6 部：塗料の液状部の全クロム含有量の測定— フレイム原子吸光分析法	全 Cr	フレイム原子吸光分析法
3856-7: 1984	塗料及びワニス—可溶—金属含有量の測定— 第 7 部：塗料の顔料部及び水希釈形塗料の 液状部の水銀含有量の測定— フレイムレス原子吸光分析法	Hg	フレイムレス原子吸光分析法

間の取引を円滑化することを目的として制定された。この ISO 規格の一つである ISO 3856¹⁷⁾ は塗装中の可溶性金属元素の測定法について定めた規定である。

ISO 3856 は 1～7 のパートからなり、それぞれ塗装中の Pb, アンチモン (Sb), バリウム (Ba), Cd, Cr (VI), 全クロム, Hg の定量方法について規定している (表 2)。これらの規格は、塗装薄膜または塗装粉末から可溶性金属元素を抽出する方法を定めた ISO 6713¹⁸⁾ に従い、胃液を模擬した 0.07 M 塩酸を用いて抽出を行った後、表 2 に示した測定法でそれぞれ 0.05 %～5 % の微量の Pb, Sb, Ba, Cd, Cr (VI), 全クロムや微量の Hg (0.005 %～0.05 %) を定量する方法を定めている。

4.2 EN 71-3

欧州では EU 加盟国間での自由な流通を可能にするため、それまで各国独自に制定してきた工業製品に関する規格を統一化し、EC 規格と呼ばれる欧州共通の統一規格を定めた。1988 年にはこの EC 規格の一つとして対象を玩具に限定した安全性に関する指令 (Council Directive of 3 May 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning the safety of toys, 88/378/EEC)¹⁹⁾ が制定されている。その後、玩具の安全性に対する消費者の意識が高まったことや、製造技術の向上によって新しいタイプの玩具が登場したことで玩具の安全性に関して新たな論点が生じたため、従来の 88/378/EEC が改訂され 2009/48/EC と呼ばれる新指令²⁰⁾ が制定された。EN 71 はこの 88/378/EEC 及び 2009/48/EC に基づいた規格であり、玩具の安全性について試験を行うための標準法を定めている。EN 71 は Part 1～Part 13 に分類され、中でも Part 3 (Specification for migration of certain elements, EN 71-3) は玩具に含まれる有害金属元素が接触や誤飲によりどの程度人体へ移行するのかを試験するための溶出試験方法を定めている。具体的には、幼児が玩具を誤飲した場合に胃液中で溶出する Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, セレン (Se), アルミニウム (Al) 等の溶出量を試験する方法について規定しており、塩酸によって溶出した溶出液中の有害金属元素濃度を ICP-AES, または誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) で測定している。表 3 に EN 71-3 が規定する各元素の移行限度値を示した。分析対象とする試料ごとにカテゴリー 1～カテゴリー 3 に分けられており、移行限度値はそのカテゴリーによっても異なっている。カテゴリー 1 は乾燥していて脆く、粉末状または柔軟である材料、カテゴリー 2 は液体、または粘性のある材料、カテゴリー 3 は掻き取

ることのできる材料を指している。玩具表面に塗装された塗料やワニスにはカテゴリー 3 に分類される。

4.3 ASTM standards

ASTM standards とは米国材料試験協会 (American society for testing and materials, ASTM) が策定している国際標準化規格であり、工業製品の品質向上や安全性向上を目的として世界中で広く用いられている。表 4 に塗料中有害金属元素の分析法に関する ASTM standards の概要をまとめた。ASTM standards が規定している塗料を分解して液体試料とする前処理方法には大別して、検体塗料に酸を加えて有機物を分解する湿式分解と、るつぼ中で熱により有機物を分解する乾式分解がある。

ASTM D 3624-85a²¹⁾ は検体塗料が 10 ppm～1000 ppm の Hg を含むかを試験するための標準法を規定している。液体試料、または粉末状に粉碎した塗装薄膜を酸分解用のテフロン容器に分取し、硫酸と硝酸を加えて加熱して塗料中の有機物を湿式分解する。分解液に水を加えてからろ紙でろ過し、ろ液中の Hg 濃度を冷蒸気原子吸光分析法で定量する。

ASTM D 3618-05²²⁾ は塗料中の固体粒子に 0.5 % 以上の Pb が含まれるかどうかスクリーニングを行うための標準法について定めている。液体塗料、または塗装薄膜をるつぼに分取し、475℃～500℃のマッフル炉中で加

表 3 EN 71-3 における規制元素の移行限度値

元素	移行限度値 (mg/kg)		
	カテゴリー-1	カテゴリー-2	カテゴリー-3
Al	5625	1406	70000
Sb	45	11.3	560
As	3.8	0.9	47
Ba	1500	375	18750
B	1200	300	15000
Cd	1.3	0.3	17
Cr(III)	37.5	9.4	460
Cr(VI)	0.02	0.005	0.2
Co	10.5	2.6	130
Cu	622.5	156	7700
Pb	13.5	3.4	160
Mg	1200	300	15000
Hg	7.5	1.9	94
Ni	75	18.8	930
Se	37.5	9.4	460
Sr	4500	1125	56000
Sn	15000	3750	180000
有機スズ	0.9	0.2	12
Zn	3750	938	46000

熱し有機物を乾式分解する。灰に3Nの水酸化ナトリウムを添加して乳棒で固体粒子を粉碎し粉末状にする。その後、加熱しながらアルカリ融解し、融液をろ紙でろ過して測定試料として用いる。試料はテトラベース(4,4'-Methylenebis(N,N-dimethylaniline))と呼ばれる試薬で染色して、Pbを検出する。

ASTM D3335-85a²³⁾はASTM D 3618-05を用いたスクリーニングテストで陽性だった検体塗料についてより詳細な試験を行い、全量で0.01%～0.5%のPb, 50 ppm～150 ppmのCd, 50 ppm～2000 ppmのCoをそれぞれ含むか試験するための標準法を規定している。分取した液体塗料をつぼ中で加熱し完全に灰化した後、ガラス製の乳棒で粉末状にする。粉末状の灰に硝酸を加えて加熱してから1～2回ろ紙でろ過し、ろ液を測定試料とする。本規格では、測定対象元素の損失を防ぐためにろ過に使用したろ紙を数回水で洗浄するように定めている。さらに、粉碎に使用した乳棒や灰化の際の容器を酢酸アンモニウム水溶液で洗浄し、その洗浄液もろ過して測定試料に加えるよう規定している。以上の手順で調製した測定試料を用いて、原子吸光分析法(AAS)で元素濃度を定量する。

ASTM D 3718-85a²⁴⁾は検体塗料が全量で0.005%～1.0%の範囲のCrを含むか試験するための標準法について

規定している。分取した液体試料、または塗装薄膜をASTM D 3335-85aに規定されたものと同様な方法で灰化した後、粉末状になるまですり鉢ですりつぶす。その後過マンガン酸カリウムと硫酸からなる酸化剤を添加し加熱する。反応液をろ紙でろ過して分析試料として用いる。試料中のCrはAASで定量する。

以上のような湿式分解、乾式分解を用いた前処理方法は、作業時間が長くコストも高いことから、近年ではこれらの前処理を経ず固体のまま金属の分析を行うことのできる固体試料分析法が着目されている。中でも試料を非破壊的に、かつ迅速に分析できるXRFが塗料中のPbの分析法として頻繁に使用されるようになってきた²⁵⁾。持ち運び可能な小型のハンドヘルドタイプのXRFも開発されており、このハンドヘルド型XRFを工業製品中のPbを迅速にスクリーニングする分析手法として利用可能であることがP.J. ParsonsとK.G. McIntosh(2010)²⁶⁾により示されている。このような流れを受けて、2010年には塗料中のPb含有量をエネルギー分散型XRFで測定するための試験方法を定めた“Standard Test Method for Determination of Lead in Paint Layers and Similar Coatings or in Substrates and Homogenous Materials by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Multiple Monochromatic Excitation Beams”がASTM F

表4 塗料中有害金属元素の分析法に関して規定したASTM standardsとその概要

ASTM	規格名	対象元素	前処理法	測定法
D 3335-85a ²³⁾	Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium, and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy	Pb, Cd, Co	乾式分解 硝酸抽出	原子吸光分析法
D 3618-05 ²²⁾	Standard Test Method for Detection of Lead in Paint and Dried Paint Films	Pb	乾式分解 水酸化ナトリウム抽出	テトラベース染色
D 3624-85a ²¹⁾	Standard Test Method for Low Concentrations of Mercury in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy	Hg	酸分解,	冷蒸気原子吸光法
D 3717-85a ⁴²⁾	Standard Test Method for Low Concentrations of Antimony in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy	Sb	乾式分解 塩酸, 塩化スズで還流	原子吸光分析法
D 3718-85a ²⁴⁾	Standard Test Method for Low Concentrations of Chromium in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy	Cr	乾式分解 酸分解	原子吸光分析法
D 4834-03 ³³⁾	Standard Test Method for Detection of Lead in Paint by Direct Aspiration Atomic Absorption Spectroscopy	Pb	水またはメチルイソブチルケトンで希釈	原子吸光分析法
F 2853-10 ²⁷⁾	Standard Test Method for Determination of Lead in Paint Layers and Similar Coatings or in Substrates and Homogenous Materials by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Multiple Monochromatic Excitation Beams	Pb		蛍光X線分析法

2853-10²⁷⁾として制定された。この試験方法は子供向け製品表面の塗装に含まれるPbを定量するための手法としてCPSCにも承認されている²⁸⁾。

5. 塗料中有害金属元素の測定法

塗料に含まれる有害金属元素の全量を測定する手法は、前処理や希釈等を経て調製した液体試料を用いる手法と、塗料を基材上に塗布して作成した固体試料を用いる手法の二通りに大別される。前者の場合には、前章で述べたような湿式分解や乾式分解等の試料前処理を加える必要がある。これらの前処理は大掛かりな設備や高価な試薬を必要としないことから、従来塗料中有害金属元素の分析に頻繁に用いられてきたものの^{29),30)}、一回の分解操作に8時間前後の時間がかかる、操作に熟練を要す、コストがかかるといった問題点があった。また、分解における加熱やろ過の過程で対象元素を損失する可能性や、逆に環境中からの汚染が起こる可能性も高くなる。

これらの問題を解決する湿式分解法の一つとして、マイクロウェーブ分解装置を用いた手法が確立されている。マイクロウェーブ分解装置は、耐薬品性の高い分解容器に試料と硝酸等の酸を入れて密閉し、マイクロ波を照射することによって試料を分解する装置である。マイクロ波の照射により分解容器内の温度と圧力が上昇して分解反応が促進されるため、分解時間を大幅に短縮することができる。また、密閉容器内で分解を行うため対象元素の損失や汚染も防止することができる。このマイク

ロウェーブ分解装置は塗料中有害金属元素の分析に用いられているものの^{31),32)}、高圧下で分解を行う装置であることから操作の安全性に十分注意を払う必要があり、高い専門性や安全に関する知識を有する者が操作を行う必要がある。さらに、装置自体も高価であり、設備投資にコストがかかるという問題点もある。

煩雑で高コストな前処理操作を経ずに塗料中の有害金属元素を分析するための手法の一つとして、塗料を有機溶剤で希釈して直接液体試料分析装置に導入し分析する手法も用いられている。中でも、塗料を水またはメチルイソブチルケトンで直接希釈してAASに導入しPb含有量を定量する手法は、ASTM standardsの一つASTM D 4834-03³³⁾として規定されている。もっとも、有機溶剤で希釈する手法では、後述のように水と有機溶剤の有する沸点や粘度、密度等の物理的性質や有機溶剤の試料マトリクスが複雑であることが妨げとなって正確な定量が困難になることから、定量的分析手法の確立のために解決しなければならない様々な技術課題が残っている。

このような背景から近年、分解や希釈等の煩雑な前処理を行わずに薄膜、または粉末状態の塗料を直接分析することができる固体試料分析が注目されつつある。本章では、液体試料ならびに固体試料を対象とした有害金属元素測定法の概要とその技術課題について述べる。表5に塗料中有害金属元素測定法の概要についてまとめた。

表5 塗料中有害金属元素測定法の概要

測定法	対象試料	利点	欠点	定量下限
誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)	液体	高感度、 多元素同時分析が可能、 ダイナミックレンジが広い、 ID-MS法の適用が可能	液体試料しか分析できない	ppb~ppt レベル
高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)	液体	多元素同時分析が可能、 試料マトリクスの影響を受けにくい	液体試料しか分析できない	ppm~ppb レベル
原子吸光分析法 (AAS)	液体	比較的高感度、 試料マトリクスの影響を受けにくい	ダイナミックレンジが狭い、 多元素同時分析が困難	ppb レベル
蛍光X線分析法 (XRF)	固体	多元素同時分析が可能、 非破壊分析が可能	感度が比較的低い、 試料マトリクスの影響を受けやすい	ppm レベル
レーザーアブレーション ICP 質量分析法 (LA-ICP-MS)	固体	多元素同時分析が可能、 非破壊分析が可能、 高感度、 固体試料の分析が可能、 ID-MS法の適用が可能		ppb~ppt レベル

5.1 液体試料を対象とした有害金属元素測定法

5.1.1 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

ICP-MSはイオン化源としてArプラズマを用いる質量分析法である。検出感度が高いことから元素分析に一般的に用いられる手法である。ICP-MSの装置概略を図1に示した。試料導入部において液体試料はネブライザーにより霧状に噴霧され、イオン化部のプラズマトーチへ送られる。試料溶液中の元素はプラズマトーチ内で発生した高エネルギーのArプラズマ中でイオン化される。プラズマ中で発生したイオンはインターフェース部、イオンレンズ部を通過した後、高真空の質量分析部、検出部へと入り検出される。ICP-MSの主な特長としては、

- ・ AASやICP-AESと比較して検出感度が高く、ppb～pptレベルでの分析が可能
- ・ ICP-AESと同等のハイスループットであり、高速定性分析が可能
- ・ 高マトリクス試料、低マトリクス試料の両方に用いることが可能
- ・ 多元素の同時分析が可能
- ・ ダイナミックレンジが広範

等が挙げられ、AASやICP-AES等と比較して非常に有効な元素測定手法である。またICP-MSは同位体希釈質量分析法(ID-MS法)の利用が可能である。ID-MS法は試料に濃度既知の濃縮安定同位体を添加し、測定対象元素の試料中同位体比の変化からその濃度を定量する手法である。この手法は検量線法と比較してより高精度な定量が可能であり、標準物質の値付けにも用いられる一次標準測定法である。第2章で挙げた塗料中有害金属元素の中ではPb、Cd、Cr、SnはID-MS法の適用が可能である。表5にICP-MSの特徴をまとめた。

以上のように多くの特長を持つICP-MSを活用して、湿式分解や乾式分解等の煩雑な前処理を経ることなく塗料中金属元素の測定を可能にする手法として、塗料を有機溶剤で希釈してからICP-MSに直接導入する分析手法についても検討されているが、定量値の精確性を確保するためにはいくつかの解決すべき課題が存在する。まず、イオン化部において生じる問題として、エアロゾル化した試料に含まれる有機溶剤が過剰量プラズマまで到達してプラズマが消光する、有機溶剤中の炭素が不完全燃焼して煤が堆積し、プラズマの安定性に悪影響を及ぼす、さらにはインターフェース部のサンプリングコーンやスキマーコーンが目詰まりする等の現象が知られている。また、試料マトリクスである有機物に由来する多原子イオン(主に炭化物イオン)の生成量が増え、それらがスペクトル干渉種となる場合もある。これらの課題を解決する手法としては、キャリアガスに酸素(O₂)を加え炭素を完全燃焼させる手法が用いられている。ただし、O₂ガスの導入によりサンプリングコーン及びスキマーコーンの劣化が早くなるという問題がある。O₂ガス由来の多原子イオン(主に酸化物イオン)の生成量も多くなり、新たなスペクトル干渉種となる場合もある。スペクトル干渉を除去するための方法として、衝突・反応セル技術を用いたスペクトル干渉種の除去のほか^{34), 35)}、二重収束型質量分析計を用いた高分解能測定によるスペクトル分離が検討されている³⁶⁾。

スペクトル干渉以外にも、水と有機溶剤の表面張力、密度、沸点等の物理的性質の違いにより、ネブライザーにおけるエアロゾル生成効率や、プラズマへのエアロゾルの輸送効率に差異が生じる。例えば、有機溶剤は一般的に水よりも表面張力や密度は小さく、逆に沸点が低く

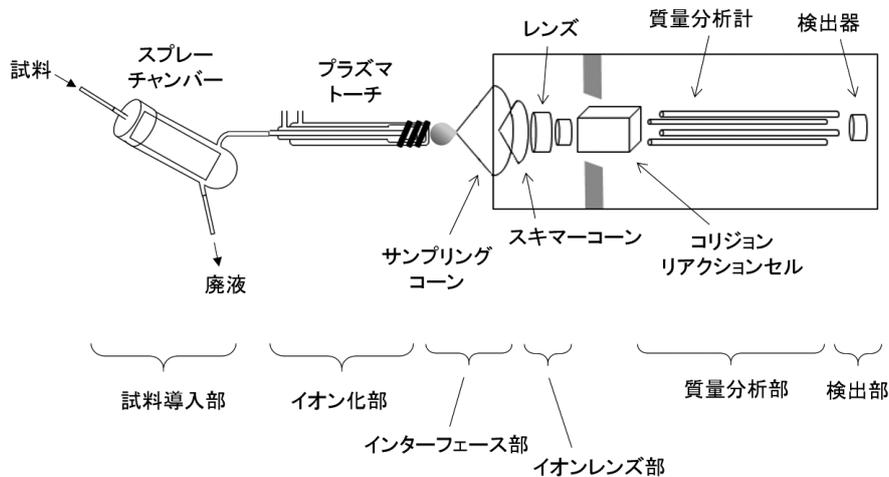


図1 四重極型 ICP-MS 装置概略図

揮発しやすい。表面張力が小さいと発生するエアロゾルの大きさはより小さくなり、密度が小さいとエアロゾルの運動量が下がるためプラズマへのエアロゾルの輸送量も増加する³⁷⁾。また、沸点が低く揮発しやすい方が細かいエアロゾルが生成されるので、結果としてプラズマへのエアロゾルの輸送量も増加する³⁸⁾。

これらの現象は物理干渉と呼ばれ、プラズマへの試料導入効率に直接影響するため、分析感度を左右する。物理干渉の影響を抑えるためには、ネブライザーを含む試料導入部の条件適化が最も重要となる。特に、試料流量とネブライザーガス流量はプラズマに到達するエアロゾルの量を直接決定する条件であるため、慎重に最適化する必要がある。また、RFパワー等プラズマの条件もマトリクス効果に影響するため、同じく最適化が必要である。

5. 1. 2 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)

ICP-AESはアルゴン (Ar) プラズマを励起源とする発光分光分析法である。試料溶液はICP-MSの場合と同様に試料導入部のネブライザーにより霧状に噴霧された後、励起源部のプラズマトーチへ送られる。Arプラズマによって励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光部でスペクトルに分離し、検出部で検出することによって定性・定量分析を行う。ICP-AESの主な特長としては、

- ・ ppb レベルでの高感度分析が可能
- ・ 高マトリクス試料の分析が可能
- ・ 多元素同時分析が可能
- ・ ダイナミックレンジが広範

等が挙げられる。表5にICP-AESの特徴をまとめた。

有機溶剤で希釈した塗料をICP-AESに直接導入する際にも、ICP-MSの項で述べた物理干渉が同様に生じるため、プラズマへの試料導入量は増加する。一方で、水の場合と比較して有機溶剤ではプラズマの発光強度が減少するので、プラズマへの試料導入量が増加しても測定信号強度が強くなる(すなわち高感度化する)わけではない。多量の有機溶剤がプラズマまで到達するとプラズマの温度特性が変化し、結果的にプラズマの励起温度が低下してプラズマ内の電子密度が低下して^{39),40)}、原子化・イオン化に対して負の影響を及ぼすためである。またICP-MS同様、有機溶剤中の炭素がプラズマトーチ内等に煤として堆積することによってプラズマの安定性も低下する⁴¹⁾。これらの問題を解決するためには、ICP-MSの場合と同様に、ArキャリアガスにO₂を添加して炭素を完全燃焼させる必要がある。ICP-AESの場合には

ICP-MSの場合とは異なりスペクトル干渉やコーンの劣化を考慮する必要がないため、補助ガスとして任意の流量でO₂を流すことができる。

5. 1. 3 原子吸光分析法 (AAS)

AASは、液体試料をフレーム中に噴霧または黒鉛炉内で加熱することによって試料中の元素を原子化した後、測定対象元素に特有の波長の光を照射し、その際得られた吸収スペクトルから測定元素を定量する手法である。AASの装置は、試料中の元素を原子化する原子化部とその原子の吸収スペクトルを検出する検知部から構成される。AASは特定の元素への選択性が高く感度も比較的高いことから、様々な分野で広く用いられている。実際にASTM standardsが規定する標準法として、AASを用いて塗料中有害金属元素を定量する方法が複数規格化されている。ASTM D 3335-85aはPb, Cd, Co, D 3717-85a⁴²⁾はSb, D 3718-85aはCr, D 4834-03はPbの定量法を規定している。D 3335-85a, D 3717-85a, D 3718-85aは液体塗料または塗料薄膜を分解して液体試料とした後にAASで分析している。これらの規格において、各元素特有の吸収波長としてPbは283.3 nm, Cdは228.8 nm, Coは240.7 nm, Sbは217.6 nm, Crは357.9 nmと規定されている。AASの特徴を表5にまとめた。

また、AASでは高温条件下で試料を燃焼し試料中金属元素を原子化するため、有機溶剤で希釈した塗料を直接導入した場合に有機溶剤中の有機化合物を完全燃焼させることができる。そのため、ICP-MSやICP-AESの場合とは異なり試料マトリクスの影響を最小限に抑えた分析が可能である。ASTM standardsの一つであるASTM D 4834-03は塗料を水またはメチルイソブチルケトンで直接希釈してからAASに導入しPb含有量を定量する手法を規定している。本規格中ではPb含有量が10 ppm以下の塗料に数通りの濃度でPbを添加して標準液を調製し、その測定値から検量線を作成して検体試料中のPbの定量に用いている。AASは多元素を同時に分析できない、ダイナミックレンジが狭い、ICP-MSと比較すると感度が低い等の短所もあることから、塗料中有害金属元素の高感度、かつ正確な定量にはICP-MS、またはICP-AESの方が適していると考えられる。

5. 2 固体試料を対象とした有害金属元素測定法

液体試料を対象とした有害金属元素測定法は、湿式分解や乾式分解等の前処理を経る場合にはその煩雑さやコストの高さ、また分解を経ずに塗料を有機溶剤で希釈して直接液体試料を分析装置に導入し分析する場合には前述のように様々な技術的な課題があることから、近年で

はこれらの前処理を行わずに直接分析を行うことができる固体試料分析が注目されつつある。この固体試料分析を塗料中有害金属元素分析に利用する場合、一般的には検体塗料を基材上に塗布して固定化してから後述の固体試料を対象とした金属元素測定法を用いて分析する。基材上への塗布方法については、米国環境保護庁（United States Environmental Protection Agency）が標準操作手順（Standard Operating Procedure, SOP），“Standard Operating Procedure for the Preparation of Lead-Containing Paint Films and Lead-in-Paint Diagnostic Test Materials”⁴³⁾を作成している。このSOPはXRF等の固体試料分析機器を用いて塗料中のPbの定量を行う際の固体試料作成方法を規定している。検体塗料はフィルムアプリーケーターを用いて剥離紙上に塗り広げ、乾燥させてから小片に切断する。下塗り液を塗布した木材、レンガ、スチール等の基材上に、切り分けた塗装薄膜の小片を載せて圧着させる。最後に、小片の上からPbを含まない油性塗料を上塗りし、表面を平滑、均質にして乾燥させ分析試料とする。こうして作成した固体試料に関して、以下のような測定法を用いて有害金属元素の定量を行う。

5.2.1 蛍光X線分析法（XRF）

XRFとはX線を試料に照射した際、分析試料に含まれる原子が発する元素固有の蛍光X線を計測することによって、定性、定量分析を行う手法である。XRFの装置概略を図2に示した。X線管の中で電子を高電圧で加速し、アノードに衝突させてX線を発生させる。1次フィルターを通して必要な波長のX線だけを取り出した後、試料に照射する。分析試料に含まれる原子にX線が当たると内殻電子が励起される。その結果生じた空孔に外殻電子が遷移することにより蛍光X線が生じる。蛍光X線は2次フィルターを通った後に検出器に入り、スペクトルとして観測される。このX線スペクトルの

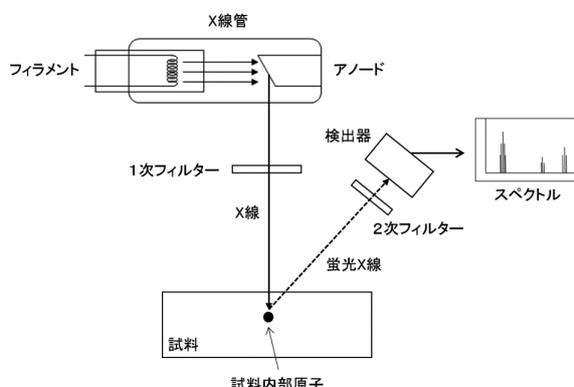


図2 XRF装置概略図

波長とX線強度から、試料中の対象元素濃度を求める。XRFは非破壊かつ迅速な分析が可能なることから、工業製品の生産工程における品質評価や材料評価等のスクリーニングテストに広く用いられている。XRFの主な特長としては、

- ・ 非破壊分析が可能
- ・ 装置が比較的小型であり、生産現場に持ち込むことが可能

等が挙げられる。一方で、分析結果が試料マトリクスの影響を受けやすい、感度が比較的低い等の問題点もある。表5にXRFの特徴をまとめた。

また、蛍光X線分析装置は波長分散型（Wavelength-dispersive X-ray spectrometer, WDX）とエネルギー分散型（Energy-dispersive X-ray spectrometer, EDX）に大別される。WDXは分析試料から生じた蛍光X線を分光結晶で分光し目的の波長の蛍光X線を検出器で選択的に検出するため、分解能と検出感度が高い。EDXは蛍光X線を半導体検出器でそのまま検出しそのエネルギーに基づいてスペクトルを得るため迅速な測定が可能であり、スクリーニングテストに多く用いられている。EDXを用いて塗料中のPbを定量する方法は、子供向け製品の塗装中Pbの定量法としてASTM F2853-10により規格化されている。

近年では、測定の簡便さから塗料中の有害金属元素の定量にXRFが広く用いられつつある^{26),44)-48)}。XRFを利用して高精度な元素定量を行うためには機器校正用の認証標準物質を用いて機器校正を行う必要があるものの、塗料中有害金属元素を分析対象とした認証標準物質は現在のところ供給されていない。また、XRFは特に工業製品中に含まれる有害金属元素のスクリーニングテストに用いられることが多く、この場合には製品表面の塗装を測定対象としている。製品表面の塗装に含まれる有害金属元素を正確に定量するには製品基材によるX線の散乱も考慮しなければならないため、基材の材質を考慮した機器校正が課題となる。Ytrebergら（2015）⁴⁷⁾はハンドヘルドタイプのXRFを用いて、船体表面の塗装に使用される防汚塗料中のSnを正確に定量する分析手法を開発した。筆者らは、異なる濃度でSnを含む塗料をポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に塗布して標準塗装片を作成した。その標準塗装片を船体基材にかざした状態で蛍光X線強度を測定して得られた測定値を基に検量線を作成し、検体塗料中のSnの定量に用いている。これと同様の手法を用いて著者らは2016年には船体に塗布された状態の防汚塗装中の有機スズ、Cu、Znを定量している⁴⁶⁾。

5. 2. 2 レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS)

レーザーアブレーション (LA) とは、固体試料表面にパルスレーザー光を照射した際に試料表面が掘削され、試料を構成する物質の原子や分子及びそれらのクラスターがエアロゾル化する現象である。この現象は ICP-MS を用いた固体試料分析に用いられており、LA と ICP-MS を組み合わせた分析手法をレーザーアブレーション ICP 質量分析法 (LA-ICP-MS) と呼ぶ、図 3 に LA-ICP-MS の装置概略を示した。LA-ICP-MS においては分析試料にアブレーションセル内で Nd: YAG レーザー等のレーザー光を照射し、試料表面をエアロゾル化させる。エアロゾル化した試料は Ar ガス等のキャリアガスと共に ICP-MS の質量分析部に導入され、質量分析が行われる。

LA 法の利点として第一に固体試料に前処理を加えることなく直接分析することが可能である点が挙げられる。試料の分解や抽出、分析対象物質の分離等の過程を経る必要がないため、分析対象の汚染や損失の可能性が少なく迅速・低コストな分析が可能である。また、レーザー光の照射スポットを直径数～数百 μm まで小さくすることが可能であり、微小領域の元素分析が可能であるほか、前述した ICP-MS の利点、すなわち多元素同時かつ高感度分析が可能、同位体希釈法 (ID-MS 法) の利用も可能という利点も同時に有する。表 5 に LA-ICP-MS の特徴をまとめた。

LA-ICP-MS も XRF と同様に近年、塗料中有害金属元素の分析法として注目されつつある⁴⁹⁾。金属の定量に LA-ICP-MS を利用するためにはマトリクス類似した機器校正用の標準物質が必要であるが、塗料を対象とした有害金属元素分析用の標準物質は現在のところ供給されていない。Mercan ら (2015)⁵⁰⁾ は NIST が供給している

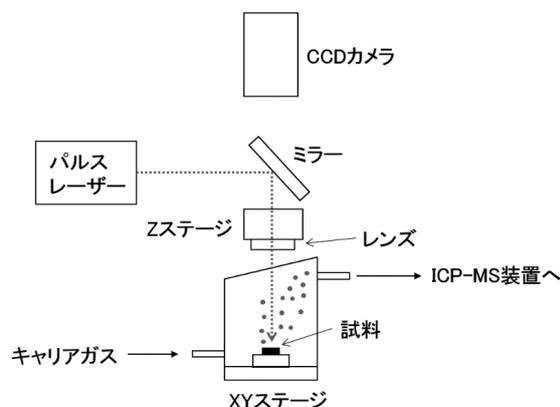


図 3 LA-ICP-MS 装置概略図

ガラス中 Pb 分析用の標準物質である NIST-SRM 610 と 612 を用いて検量線を作成し、それを用いて子供服表面の顔料プリント中の Pb の定量を行っている。著者らは、これらのマトリクスの異なる標準物質を用いて作成した検量線を試料中 Pb の定量に用いるために、レーザーアブレーションの条件のほか、ガス流量、サンプリング深さ等の ICP-MS の条件についても検討と最適化を行っている。以上のように、LA-ICP-MS を塗料中有害金属元素の定量に用いるためには、機器校正の方法を確立することと試料に合わせた分析条件の最適化を行うことが不可欠である。

ここで、XRF と LA-ICP-MS の特徴を表 6 に比較した。XRF は分析機器が比較的小型であり、持ち運びに便利なハンドヘルドタイプも販売されていることから、工場等で簡易的に試験を行うのに適している。一方、LA-ICP-MS は分析機器が大型であるため簡易的な試験には向かないが、検出限界は XRF の 100 分の一程度と非常に低く、不確かさも XRF より小さい。また、XRF では不可能な ID-MS 法の適用も可能であり、XRF よりも高精度な分析を行うことができる。このような特長から、LA-ICP-MS は今後塗料を含む油性材料全般の元素測定法として広く活用される可能性があると考えられる。そこで次章では LA-ICP-MS に着目し、その課題について述べる。

6. LA-ICP-MS の課題

近年注目されている LA-ICP-MS を用いた金属元素分析において、Elemental fractionation やマトリクス効果と呼ばれる現象が知られており、精確な定量分析のためにはこれらの現象を最小限に抑える必要がある。

6. 1 Elemental fractionation

Elemental fractionation とは、質量分析によって得られ

表 6 LA-ICP-MS と XRF の比較

	LA-ICP-MS	XRF
検出限界	0.1 ppm	10 ppm
スポットサイズ	0.01 mm ~ 0.1 mm	1 mm ~ 10 mm
測定の精度	1% 以下	1% ~ 5% ⁵¹⁾
測定の不確かさ	2% ~ 3%	10% ⁵¹⁾
その他	深さ方向の元素分布も測定可能、同位体希釈法の適用が可能	ハンドヘルドタイプあり

た対象元素の信号強度が実際の試料中元素組成を反映しない現象全般を指す。これは具体的には、標準物質中の元素定量値が認証値と一致しない現象⁵²⁾や、複数の元素の信号強度を比較した際の強度比が認証値の比率と一致しない現象⁵³⁾、LAによりエアロゾル化した試料粒子の大きさや形状が異なると粒子中の元素組成比にもばらつきが生じる現象^{54),55)}等として現れ、いずれの場合も精確な定量分析の妨げになる。

Elemental fractionationはLAによる試料のエアロゾル化や、エアロゾル化した試料のICP-MSへの導入、ICPによる試料中原子の励起・イオン化、検出器における検出等、LA-ICP-MSに関わる複数の過程で起こる。特にLAによる試料のエアロゾル化の過程において元素間で揮発度に差が生じること、レーザーの照射スポット付近で熱によって試料中の元素組成が変化すること等が主要な原因と考えられており⁵⁶⁾、レーザー波長、レーザーのエネルギー、アブレーションの時間、パルスの持続時間等のレーザー照射条件が発生の程度に大きく影響する。したがって、精確な元素定量のためには、まず試料の性質に合致したレーザー照射条件を選択する必要がある。また、ICPにおけるキャリアガスの種類やRFパワー、ガス流量、サンプリング深さ等、ICPに関する様々な条件設定もElemental fractionationの程度に影響することから、これらの条件を最適化することも重要である。この他にもElemental fractionationの影響を抑制するための手法として、係数を用いて補正する手法⁵⁷⁾や、レーザーで試料を掘削するスピードと等しいスピードで試料を載せたステージを上昇させ、常に同じ距離からレーザーを照射できるようにZ軸方向にステージを動かす手法⁵⁸⁾、レーザー照射の初期の段階ではレーザー出力を小さく設定しその後徐々に出力を上げることによって一定して安定した信号を得る手法⁵⁹⁾等についても報告されている。

6.2 マトリクス効果

マトリクス効果とは、等しい濃度の対象元素を含む試料であっても試料マトリクスが異なると元素の信号強度が一致しない現象を指す。このマトリクス効果はElemental fractionationと同様に実際の試料分析において非常に多様な現象として現れ、精確な定量分析を困難にしている。例えば、試料中の対象元素について検量線を作成した場合に、試料マトリクスが異なると検量線の傾きや切片が一致しなくなるため同一の検量線を用いて定量できなくなる現象が報告されているほか⁶⁰⁾、レーザーのエネルギー、アブレーションの時間、キャリアガス流量等の分析条件を変化させると、同一濃度の対象元素を

含んでいるにも関わらずマトリクスごとに対象元素の信号強度が一致しなくなる現象も報告されている^{61),62),63),64)}。また、マトリクスが異なると同一条件でLAを行ったとしてもエアロゾル化する試料の質量に差が出るという報告もある^{65),66)}。これらの現象は、試料マトリクスの違いがLAによる試料エアロゾル化の過程、エアロゾル化した試料のICP-MSへの導入過程、ICPによる試料中原子の励起過程等、レーザーと固体試料間の相互作用に関わる全ての過程に影響を及ぼすことが原因と考えられているが、中でも試料のエアロゾル化の過程に及ぼす影響が主要な原因と推測されている。Iidaら(1990)⁶⁷⁾はこの試料のエアロゾル化の過程において、試料マトリクスの有する融点や沸点等の温度特性やレーザー光の表面反射率等の物理的性質の違いがマトリクス効果を引き起こす原因であることを示している。マトリクス効果を抑制し精確な定量分析を行うためには、第一に試料とマトリクス類似した標準物質を用いて検量線を作成する必要がある。また、レーザー波長、パルス幅等のレーザー照射条件やICPに関連する諸条件を最適化することも重要である。試料マトリクスが異なる標準物質を用いる場合には、内部標準添加法のほかLAにより生じる音響信号強度やエアロゾル化した試料粒子による光散乱等を用いてエアロゾル化した試料の質量を補正する手法⁶⁸⁾⁻⁷¹⁾や試料表面密度補正法⁷²⁾等の手法を用いて測定値を補正する必要がある。

7. 塗料中有害金属測定用標準物質の現状と課題

これまでの調査や研究で工業製品に含まれる有害金属の一部が健康被害をもたらしていることが明らかになってきており、加えて健康に対する社会的な意識が高まってきていることから工業製品の安全性に対する消費者の監視の目も厳しくなりつつある。このような社会情勢を踏まえて、工業製品中の有害金属に対する規制の上限値は年々引き下げられる傾向にあり、また規制の対象となる工業製品の品目の増加に伴い工業製品の生産工程において行われるスクリーニングテストの検体数も増加する傾向にある。工業製品中の有害金属の迅速かつ高精度な定量分析法が確立されればスクリーニングテストの精度も向上するため、よりコストのかかる精密分析の対象になる検体数を大幅に減らすことができ生産工程の低コスト化に繋がる。

液体試料分析は精確な定量分析法としては非常に有効であるものの、油性材料である塗料中の有害金属の定量に用いるには分解等の前処理を行う必要がある。この試

料前処理には長い時間を必要とし、かつ作業者の熟練を必要とすることから、コストの面で問題があった。また、分解を経ずに塗料を有機溶剤で希釈して直接分析に用いる場合には、前述のように様々な技術的課題があった。以上のことから、液体試料分析は多数の検体を迅速に試験することが必要な場面では最適な分析法とは言えず、近年では特に工業製品中の有害金属のスクリーニング手法として、煩雑な前処理が不要で迅速・低コストな分析が可能な固体試料分析法が注目されつつある。

精確な元素定量には標準物質が必要不可欠であるが、これには分析者の分析技術や分析法の妥当性確認に用いられる妥当性評価用標準物質と、分析機器の校正を行うための校正用標準物質の二種類がある。塗料中有害金属元素の定量に XRF や LA-ICP-MS 等の固体試料分析法を用いるには固体試料分析に対応した形態を有し、かつ分析対象試料とマトリクス類似した妥当性評価用及び機器校正用の標準物質が必要不可欠である。しかし、これらの供給は十分であるとは言えないのが現状である。本章では、現在供給されている塗料中有害金属元素測定用の認証標準物質の詳細とその課題を述べる。

7.1 現在供給されている塗料中有害金属測定用認証標準物質

現在供給されている塗料中金属元素測定用の認証標準物質の概要を表7に示した。

7.1.1 SRM 2569

NIST が供給する SRM 2569 は、プラスチック製の子供向け製品に使用されている塗料中の Pb を非破壊的な

手法を用いて定量する際の分析法の妥当性評価のために開発された認証標準物質であり、XRF を用いた塗料中 Pb の定量法を規格化した ASTM F2853-10 の妥当性評価のためにも利用されている。この SRM 2569 は塗料を塗布したポリエステルシート3枚と、何も塗布していないポリエステルシート5枚を1組にして供給されている。このうち3枚のポリエステルシートに塗布されている塗料は、それぞれ異なる量の Pb を含む。XRF を用いて製品表面の塗装中の元素を定量する場合、製品の基材の組成によって X 線の散乱の程度が異なるため、X 線散乱の結果として起こるバックグラウンドの上昇や検出限界の低下等の程度も基材の組成によって異なる。そのため、SRM 2569 の使用の際には塗料を塗布したポリエステルシートの下に、何も塗布していないシートを数枚重ねた状態で測定を行うよう注釈がされている⁷³⁾。これは、ポリエステルシートを重ねることによって SRM 2569 が対象とするプラスチック製品の基材表面の X 線散乱を模擬できるためである。

7.1.2 SRM 2579

SRM 2579 はハンドヘルド XRF を用いて家屋の内装、外装中の Pb 量を測定する場合の分析法の妥当性評価のために開発された標準物質であり、異なる量の Pb を含む塗料を塗布したポリエステルシート5枚と Pb を含まないワニス塗布したポリエステルシート1枚が1組になった状態で供給されている。

7.1.3 SRM 2580, 2581, 2582, 2589

SRM 2580 は家屋内装から採取された4%の Pb を含む塗料粉末である。SRM 2580 は湿式分解や乾式分解等

表7 塗料中有害金属元素測定用標準物質の概要

標準物質名	供給機関	マトリクス・形状	用途	認証元素
SRM 2569	NIST	ポリエステルシート	子供向け製品	Pb
SRM 2579a	NIST	ポリエステルシート	家屋内装・外壁	Pb
SRM 2580	NIST	家屋外壁の塗料粉末	家屋外壁	Pb
SRM 2581	NIST	家屋内装の塗料粉末	家屋内装	Pb
SRM 2582	NIST	家屋内装の塗料粉末	家屋内装	Pb
SRM 2589	NIST	家屋内装の塗料粉末	家屋内装	Pb
CRM 620	JRC (IRMM)	アルキド樹脂塗料を塗布した軟鋼片	玩具	As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Se
CRM 623	JRC (IRMM)	アルキド樹脂の乾燥粉末	玩具	As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Se

の前処理を経て液体試料とした後、ICP-MS や ICP-AES, AAS 等の液体試料測定法を用いて分析することを主な使用用途としており、家屋内装に使用される塗料中の Pb を測定する際の分析法の妥当性評価や分析装置の校正のために開発された。同様の目的で開発された SRM 2581, SRM 2582, SRM 2589 は Pb を異なる濃度で含む塗料粉末であり、それぞれ 0.5 %, 200 mg/kg, 10 % の Pb を含む。

7.1.4 CRM 620, CRM 623

CRM 620 ならびに CRM 623 は EU 標準物質計測研究所 (IRMM) が供給する認証標準物質である。CRM 620 はアルキド樹脂塗料が塗布された軟鋼片、CRM 623 はアルキド樹脂塗料の塗料粉末である。これらの標準物質は玩具中の有害金属元素に関する分析法や分析者の分析技術の妥当性を評価するために開発されたものであり、As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Se の 7 元素について認証値が付与されている。これらの標準物質は前述の EN 71-3 で規定されている塩酸を用いた溶出試験ならびにその溶出液を試料とした有害金属元素分析法に則った使用を前提としている。

7.2 塗料中有害金属元素測定用認証標準物質の課題

迅速で簡便な分析が可能な固体試料分析法が塗料中有害金属元素分析にも近年広く用いられるようになってきたことから、固体試料分析を対象とした標準物質のニーズは非常に高いと考えられる。しかし、前述のように固体試料分析用の認証標準物質として現在供給されているのは SRM 2569 と SRM 2579 の 2 種類のみである。これらはいずれも妥当性評価の用途で開発されており、なおかつ Pb 濃度のみが認証されている。塗料中の Pb に対して国際的に厳しい規制が課せられており、Pb 分析に特化した標準物質が開発供給されているわけだが、その他の規制対象である Cd, Hg, 有機スズ等を対象とした妥当性評価用の認証標準物質に対するニーズも高いことは容易に推測される。

また、前述の通り塗料中有害金属元素の定量に XRF が用いられ始めており、XRF の機器校正にはファンダメンタルパラメータ法 (FP 法) が一般的に用いられている。FP 法は含有元素とその含有量が既知の標準試料を用いて対象元素の感度係数を測定し、未知試料の測定強度から理論計算式を用いて対象元素の定量を行う手法であり、標準物質一物質を用いて装置校正できる非常に簡便な手法であることから、XRF を用いた定量分析の際には広く用いられている。ただし、FP 法はある程度高濃度で含まれる元素の定量にのみ利用できる手法であ

り、かつ炭素、酸素、水素等の軽元素は XRF の測定対象外であることから、有機物を主成分とする試料の場合には測定誤差が大きくなる可能性がある。そのため、塗料のように有機物を主成分とする試料中にごく微量に含まれる有害金属元素を精確に定量する場合には分析値の信頼性確保が困難となる。このような場合には、校正用標準物質を用いた検量線作成が機器校正の有効な手段となるが、固体試料分析機器校正に特化した標準物質、例えば数通りの濃度で分析対象元素を含み、かつ値付けされているような標準物質は未だ供給されていないのが現状である。

XRF や LA-ICP-MS を塗料中有害金属元素の定量に用いた報告においては、塗料に分析対象元素を添加して複数濃度の標準物質を自作して検量線を作成している例があるほか^{46),47)}、塗料とは試料マトリクスの異なる認証標準物質で代用している例⁵⁰⁾もある。しかし、標準物質の自作と品質管理には多大な労力を要すること、試料マトリクスは分析対象元素の定量値に大きく影響を及ぼすため、原則的にはマトリクス類似した標準物質を機器校正に用いる必要があることから、塗料に類似した試料マトリクスを有する固体試料分析機器校正用標準物質の開発・供給が望まれる。

8. 今後必要とされる分析法ならびに標準物質

塗料中有害金属元素の分析法として XRF や LA-ICP-MS 等の固体試料分析法が注目されつつあることは先に述べたとおりであるが、これらの手法を用いて塗料中有害金属元素の精確な定量を行うためにはまず、固体試料分析機器校正用の認証標準物質が必要不可欠である。機器校正に用いられる校正用標準は通常、以下の (1) ~ (3) のような条件を満たす必要がある。

- (1) 数通りの濃度で対象元素を含有している。
- (2) 対象元素の物質質量について値付けされている。
- (3) 分析対象塗料とマトリクス類似している。

(1) 及び (3) の条件を満たすためには、塗料の溶剤と金属元素の水溶液を任意の割合で均一に混合する試料調製技術の開発が必要である。添加する金属元素の水溶液は、SI トレーサビリティの確保された元素標準液が望ましい。この技術として具体的には、有機溶剤を界面活性剤で乳化する、疎水性の高いキレート剤を添加し金属元素を錯体の形で有機溶剤に溶解させる、親水基と疎水基の両方を有し水と有機溶剤の両方に溶解する両親媒性分子を添加する等の方法が考えられる。これらの技術が今後確立されれば今までにない新規の技術であり、測定

対象の塗料とマトリクス類似した塗料溶剤に任意の濃度で分析対象元素または内部標準元素を添加することが可能となる。(2)の物質量の値付けは、一次標準測定法であるID-MS法及びその他の精確さの担保された分析法を用いて行い、SIトレーサビリティを確保することが重要である。また、固体試料分析機器は固体状態の試料を分析対象としていることから、調製した試料は何らかの方法を用いて固定化しなければならない。先に述べたようにXRFを用いたX線強度の測定において塗装の基材によるX線散乱の影響が出ることから、この影響を最小限に抑えることのできる材質の検討を行った上で、固定化する際に基材となる固定化プレートの開発を行う必要がある。また、試料の塗布面に関して、以下の(4)及び(5)を可能にする均質な塗布技術が必要である。また、固体試料分析において塗装の厚みや密度の違いは分析対象元素の定量値に影響することから、(6)の手法の開発も必要である。

- (4) 成分濃度の均質性の確保
- (5) 厚みや密度の均質性の確保
- (6) 厚みや密度の違いによる測定値のバイアスの補正

開発した新規試料調製技術を用いて塗料と分析対象元素または内部標準元素を任意の割合で混合した後に、調製した試料を固定化プレート上に均質に固定化することによって固体試料分析機器の校正用標準物質を開発できると考えられる。開発した校正用標準物質は、具体的にはXRFやLA-ICP-MS等の固体試料分析機器の校正に利用され、塗料中金属元素の精確な定量分析に貢献する。

固体試料測定法の中でも、高感度かつ精確な多元素同時分析が可能なLA-ICP-MSが近年注目されており、今後塗料を含めた油性材料中有害金属元素の分析に広く利用されることが期待される。LA-ICP-MSには前述のようにElemental fractionationやマトリクス効果等の解決すべき課題があるが、今後はこれらを抑制した分析手法の確立を行い油性材料中有害金属元素の精確かつ高感度な定量分析にLA-ICP-MSを活用したいと考えている。課題の解決のためには、マトリクス類似した校正用標準物質を用いてLA-ICP-MSの装置校正を行うこと、そしてLA-ICP-MSにおいても内部標準添加法を確立することが重要である。これは具体的には、内部標準元素として適切な元素を選択すること、またその内部標準元素を試料に添加する添加法を確立することが必要である。これらの課題の解決には前述の新規試料調製法や固定化技術を用いることができる。

以上に述べたような新規試料調製技術や新規固定化技

術及びLA-ICP-MSを用いた新規分析法は、塗料のみならず食用油や重油等の油性材料全般に応用することが可能だと考えられる。食用油等の食品に関しては製品の品質管理においてより高感度かつ精確な定量が必要とされるため、新規技術は特に食品分析の分野での活用も期待される。今後は塗料を含めた油性材料の新規分析技術の確立に取り組み、工業製品や食品の安全性の向上に貢献したい。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、日頃からきめ細かなご指導とご助言をいただきました稲垣和三グループリーダーならびに折に触れ貴重なご助言をいただきました物質計測標準研究部門環境標準研究グループの皆様により感謝申し上げます。

参考文献

- 1) W.M. Marrison, Health and Safety Concerns over U.S. Imports of Chinese Products: An Overview. RS22173. *Congressional Research Service* (2009)
- 2) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile, Atlanta (2005)
- 3) Center for Disease Control and Prevention (CDC), Preventing Lead Poisoning in Young Children, Atlanta (1991)
- 4) M.M. Agocs, R.A. Etzel, R.G. Parrish, D.C. Paschal, P.R. Campagna, D.S. Cohen, E.M. Kilbourne, J.L. Hesse: Mercury exposure from interior latex paint. *NEJM* 323, pp. 1096-1101 (1999)
- 5) MMWR: Mercury exposure from interior latex paint-Michigan. *MMWR* 39, pp. 125-126 (1990)
- 6) K.M. Beusterien, R.A. Etzel, M.M. Agocs, G.M. Egeland, E.M. Socie, M.A. Rouse, B.K. Mortensen: Indoor air mercury concentrations following application of interior latex paint. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 21, pp. 62-64 (1991)
- 7) ATSDR: Toxicological Profile for Mercury. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia, pp. 376 (1999)
- 8) C. Alzieu: Environmental problems caused by TBT in France: assessment, regulations, prospects. *Mar. Environ. Res.*, 32, pp. 7-17 (1991)

- 9) Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 amending for the eighth time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (1989)
- 10) International Convention on The Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships (2001)
- 11) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (2002)
- 12) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles (2000)
- 13) The Consumer Product Safety Improvement Act of 2008 (2008)
- 14) Joint Resolution to Establish a National Commission on Product Safety (1967)
- 15) 食品衛生法（昭和 22 年法律第 233 号，昭和 23 年 1 月 1 日施行）
- 16) 食品衛生法施行規則の一部を改正する省令（平成 20 年厚生労働省令第 66 号）（平成 20 年 3 月 31 日）
- 17) ISO 3856: 1984-Paints and varnishes-Determination of “soluble” metal content (1984)
- 18) ISO 6713: 1984-Paints and varnishes-Preparation of acid extracts from paints in liquid or powder form (1984)
- 19) 88/378/EEC: Council Directive of 3 May 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning the safety of toys (1988)
- 20) Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys (2009)
- 21) ASTM D 3624-85a Standard Test Method for Low Concentrations of Mercury in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy (2015)
- 22) ASTM D 3618-05 Standard Test Method for Detection of Lead in Paint and Dried Paint Films (2015)
- 23) ASTM D 3335-85a Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium, and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy (2014)
- 24) ASTM D 3718-85a Standard Test Method for Low Concentrations of Chromium in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy (2005)
- 25) D. Cobb: Study on the effectiveness, precision, and reliability of X-ray fluorescence spectrometry and other alternative methods for measuring lead in paint. CPSC, Ed. 2009, available at <http://www.cpsc.gov/ABOUT/Cpsia/leadinpaintmeasure.pdf> (accessed Sep. 28, 2011)
- 26) P.J.Parsons and K.G.McIntosh: Human exposure to lead and new evidence of adverse health effects: Implications for analytical measurements. *Powder Diffr.* 25 (2) pp. 175-181 (2010)
- 27) ASTM F 2853-10 Standard Test Method for Determination of Lead in Paint Layers and Similar Coatings or in Substrates and Homogenous Materials by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Multiple Monochromatic Excitation Beams (2010)
- 28) US Consumer Product Safety Commission, Third party testing for certain children’s product; Notice of requirements for accreditation of third party conformity assessment bodies-lead paints, pp. 16 CFR Part 1303 (2011)
- 29) Z. Wang, S. Wand, M. Cai: Determination of cadmium in paint samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with optical temperature control. *Talanta*. 72, pp. 1723-1727 (2007)
- 30) H.W. Mielke and C. Gonzales: Mercury (Hg) and lead (Pb) in interior and exterior New Orleans house paint films. *Chemosphere* 72, pp. 882-885 (2008)
- 31) C.S. Clark, K.G. Rampal, V. Thuppil, C.K. Chen, R. Clark, S. Roda: The lead content of currently available new residential paint in several Asian countries. *Environ. Res.* 102 pp. 9-12 (2006)
- 32) A. Mateus-García, J.P. Ramos-Bonilla: Presence of lead in paint of toys sold in stores of the formal market of Bogotá, Colombia. *Environ. Res.* 128, pp. 92-97 (2014)
- 33) ASTM D 4834-03 Standard Test Method for Detection of Lead in Paint by Direct Aspiration Atomic Absorption Spectroscopy (2014)
- 34) P. Giusti, Y.N. Ordóñez, C.P. Lienemann, D. Schaumlöffel, B. Bouyssiére, R. Łobiński: μ Flow-injection-ICP collision cell MS determination of molybdenum, nickel and vanadium in petroleum samples using a modified total consumption micronebulizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22, pp. 88-92 (2007)
- 35) J.R. de Souza, C.B. Duyck, T.C.O. Fonseca, T.D. Saint’Pierre: Multielemental determination in oil matrices diluted in xylene by ICP-MS with a dynamic reaction cell employing methane as reaction gas for solving specific interferences. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, pp. 1280-1286

- (2012)
- 36) P. Pohl, N. Vorapalawut, B. Bouyssiere, R. Lobinski: Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, pp. 1461-1466 (2010)
- 37) R. Sánchez, J.L. Todolí, C.P. Lienemann, J.M. Mermet: Effect of solvent dilution on the ICP-AES based silicon sensitivity, the aerosol characteristics and the resulting organic solution properties in the analysis of petroleum products. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, pp. 178-185 (2010)
- 38) A.W. Boorn, M.S. Cresser, R.F. Browner: Evaporation characteristics of organic-solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.*, 35, pp. 823-832 (1980)
- 39) A.W. Boorn, R.F. Browner, Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 54, pp. 1402-1410 (1982)
- 40) M.W. Blades, B.L. Caughlin, Excitation temperature and electron density in the inductively coupled plasma-aqueous vs organic solvent introduction, *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.*, 40, pp. 579-591 (1985)
- 41) M. Edlund, H. Visser, P. Heitland, Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, pp. 232-235 (2002)
- 42) ASTM D 3717-85a Standard Test Method for Low Concentrations of Antimony in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy (2005)
- 43) Standard Operating Procedure for the Preparation of Lead-Containing Paint Films and Lead-in-Paint Diagnostic Test Materials (2010)
- 44) J.P. Lucas, B. Le Bot, P. Glorennec, A. Etchevers, P. Bretin, F. Douay, V. Sébille, L. Bellanger, C. Mandin: Lead contamination in French children's homes and environment. *Environ. Res.*, 116, pp.58-65 (2012)
- 45) D.Guimarães, T.M. Cleaver, S.F. Martin, P.J. Parsons: Radioisotope-based XRF instrumentation for determination of lead in paint: an assessment of the current accuracy and reliability of portable analyzers used in New York State. *Anal. Methods*, 7, pp. 366-374 (2015)
- 46) E. Ytreberg, M.A. Bighiu, L. Lundgren, B. Eklund: XRF measurements of tin, copper and zinc in antifouling paints coated on leisure boats. *Environ Pollut.*, 213, pp. 594-599 (2016)
- 47) E. Ytreberg, L. Lundgren, M.A. Bighiu, B. Eklund: New analytical application for metal determination in antifouling paints. *Talanta.*, 143, pp. 121-126 (2015)
- 48) A. Turner, E.R. Kearn, K.R. Solman: Lead and other toxic metals in playground paints from South West England. *Sci. Total Environ.*, 544, pp. 460-466 (2016)
- 49) C.A. Heinrich, T. Pettke, W.E. Halter, M. Aigner-Torres, A. Audétat, D. Günther, B. Hattendorf, D. Bleiner, M. Guillong, I. Horn: Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67, pp. 3473-3496 (2003)
- 50) S. Mercan, S.Z. Ellez, Z. Türkmen, M. Yayla, S. Cengiz: Quantitative lead determination in coating paint on children's outwear by LA-ICP-MS: A practical calibration strategy for solid samples. *Talanta.*, 132, 222-227 (2015)
- 51) 河合潤著 分析化学実技シリーズ 機器分析編 6 蛍光 X 線分析, 共立出版 p. 26 (2012)
- 52) M. Ohata, D. Tabersky, R. Glaus, J. Koch, B. Hattendorf, D. Günther: Comparison of 795 nm and 265 nm femtosecond and 193 nm nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the quantitative multi-element analysis of glass materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, pp. 1345-1353 (2014)
- 53) F. Claverie, B. Fernández, C. Pécheyran, J. Alexis, O.F.X. Donard: Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses. *J. Anal. At. Spectrom.*, 24, pp. 891-902 (2009)
- 54) M. Motelica-Heino, P. Le Coustumerb, O.F.X. Donard: Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064 nm and 266 nm on glassy materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, pp. 542-550 (2001)
- 55) H.R. Kuhn, D. Günther: Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, pp. 1158-1164 (2004)
- 56) P.M. Outridge, W. Doherty, D.C. Gregoire: Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper. *Spectrochim. Acta, Part B*, 52, pp. 2093-2102 (1997)
- 57) Z. Chen: Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, pp. 1823-1828 (1999)

- 58) T. Hirata: Ablation Technique for Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, pp. 1337-1342 (1997)
- 59) T. Hirata, R.W. Nesbitt: U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, pp. 2491-2500 (1995)
- 60) J. González, C. Liu, X. Mao, R.E. Russo: UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, pp. 1165-1168 (2004)
- 61) Q.Z. Bian, J. Koch, H. Lindner, H. Berndt, R. Hergenröder, K. Niemax: Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 20, pp. 736-740 (2005)
- 62) Q. Bian, C.C. Garcia, J. Koch, K. Niemax: Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, pp. 187-191 (2006)
- 63) Z. Chen: Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, pp.1823-1828 (1999)
- 64) I. Rodushkin, M.D. Axelsson, D. Malinovskyb, D.C. Baxter: Analyte- and matrix-dependent elemental response variations in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry Part 1. The roles of plasma and ion sampling conditions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, pp. 1223-1230 (2002)
- 65) B. Sallé, J.L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D.A. Cremers, R.C. Wiens: Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochim. Acta, Part B*, 59 pp. 1413-1422 (2004)
- 66) O.V. Borisov, X.L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, R.E. Russo: Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54, 1351-1365 (1999)
- 67) Y. Iida: Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples. *Spectrochim. Acta, Part B*, 45, pp. 1353-1367 (1990)
- 68) G. Chen, E.S. Yeung: Acoustic signal as an internal standard for quantitation in laser-generated plumes. *Anal. Chem.*, 60, pp. 2258-2263 (1988)
- 69) H.M. Pang, D.R. Wiederin, R.S. Houk, E.S. Yeung: High-repetition-rate laser ablation for elemental analysis in an inductively coupled plasma with acoustic wave normalization. *Anal. Chem.*, 63, pp. 390-394 (1991)
- 70) C. Chaléard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J.L. Lacour, C. Geertsen: Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis with Laser Ablation Optical Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, pp. 183-188 (1997)
- 71) R.J. Watling: In-line mass transport measurement cell for improving quantification in sulfide mineral analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, pp. 927-934 (1998)
- 72) S. Gornushkin, I. Gornushkin, J. Anzano, B. Smith, J. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 56, pp. 433-436 (2002)
- 73) J.L. Molloy, J.R. Sieber, K.E. Murphy, S.E. Long, S.D. Leigh: Certification on NIST SRM 2569 Lead Paint Films for Chirdlen's Products. *X-Ray Spectrum.*, 41, pp. 374-383 (2012)