

メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル
測定・分析手法に関する検討結果報告書

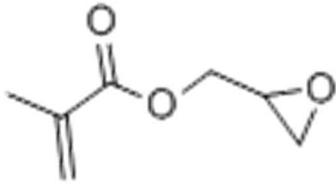
目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集及び分析条件.....	1
4. ブランク.....	3
5. 破過.....	3
6. 脱着率.....	3
7. クロマトグラム.....	4
8. 検量線.....	5
9. 検出下限及び定量下限.....	5
10. 添加回収率.....	6
11. 保存性.....	6
12. まとめ.....	7
13. 検討機関.....	7
14. 参考文献.....	7

1. はじめに

メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルの物理化学的性状を示した¹⁾(表1)。

表1 メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルの物理化学的性状

CAS No.	106-91-2	
別名	メタクリル酸グリシジル	
用途	熱硬化性塗料、繊維処理剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤原料	
構造式	 C ₇ H ₁₀ O ₃	
分子量	142.15	
物性	比重	1.073
	沸点	196.8–197.9℃
	融点	-41℃
	蒸気圧	82.9 Pa (25℃)
	形状	無色の液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	OSHA	設定されていない
	NIOSH	設定されていない
	ACGIH	設定されていない

許容濃度等の設定はないが、米国産業衛生工学会 (American Industrial Hygiene Association) が労働環境ばく露限界値 8h-TWA として 0.5 ppm を勧告している²⁾。これを暫定 2 次評価値 (E) として、気中濃度として、1/1000E から 2E の範囲における捕集及び分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

現在、メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル (以下、EMA と略す) の測定及びその分析方法に関する公定法として、環境省から「化学物質と環境」³⁾の中で報告されており、活性炭固相カートリッジで捕集、アセトンで抽出した後、ガスクロマトグラフ (MS) で分析を行っている。

3. 捕集及び分析条件

構造等が類似していることから、今回は平成 26 年に検討を行った「ノルマルブチル-2,3-エポキシプロピルエーテル」の方法⁴⁾を参考に「球状活性炭捕集—二硫化炭素脱着」で検討を行うこととした。

0.05、0.5、1 ppm の気中空気を 0.1 L/min で 10 分間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量（捕集率：1 で算出）を算出し、およそその量となるように溶媒で調製した EMA 標準液を捕集管に添加した。添加後直ちに、0.1 L/min で 10 分間室内空気を吸引させ、一昼夜冷蔵庫（4℃）で保管後、脱着方法に従って脱着、GC-MS で分析した。その結果、いずれの濃度も脱着率は 80% 台となった（表 2）。そこで、上記 2. に示した公定法を参考に、1%EMA 標準液を 4 μL 添加しアセトンで脱着した後 GC-FID で分析したところ、脱着率は 78%であった（表 3）ため、次にジクロロメタンで同様の操作を行ったところ、脱着率は 94%となった（表 4）。以上の結果から、本検討は捕集管に石油系合成活性炭管〔球状活性炭（充填量；100 mg/50 mg）〕を、脱着溶媒は内部標準物質（トルエン-d8）入りジクロロメタンを用いることとした。また、カラムは DB-WAX を使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS 法）を用いて、絶対検量線法で行うこととした。

捕集及び分析条件を表 5 に示す。

表 2 脱着率（二硫化炭素：MS）

添加量 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.2643	88	±	8.4	9.5
3.304	84	±	2.0	2.4
6.608	86	±	2.5	2.9

n=5

表 3 脱着率（アセトン：FID）

添加量 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
41.299	78	±	3.0	3.8

n=5

表 4 脱着率（ジクロロメタン：FID）

添加量 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
41.299	94	±	2.9	3.0

n=5

表 5 捕集及び分析条件

捕集剤	球状活性炭 (100/50 mg) ; No.258 (ガステック社製)
脱着溶媒	ジクロロメタン 5000 (残留農薬・PCB 試験用; 和光純薬) 1 mL
脱着時間	1 時間室温放置
装置	Agilent GC6890N + Agilent5973inert
カラム	DB-WAX 60 m×0.25 mm, 0.5 µm (J&W 社製)
カラム温度	45°C (2 min.) - 4.5°C/min. - 90°C (0 min.) - 25.0°C/min. - 190°C (3.0 min.)
注入方法	パルスドスプリット; 10:1 パルス圧 30.0 psi (0.8 min.)
注入量	1 µL
注入口温度	200°C
MS インターフェイス温度	250°C
MS イオン源温度	230°C
m/z	定量イオン; 69、確認イオン; 41
キャリアーガス	He 1.60 mL/min.

4. ブランク

脱着溶媒及び捕集剤のブランクの確認を行ったところ、EMA のリテンションタイム及び定量イオンにピークは認められなかった。

5. 破過

検討で使用する活性炭管 (100 mg/50 mg) に、最も高濃度 (70.05 µg/µL) の標準液を活性炭管に 4.0 µL 添加、室内空気を流量 0.2 L/min で 4 時間吸引し、2 層目への破過の有無を確認した。

その結果、4 時間通気させても破過は生じなかった (表 6)。よって、サンプリング時間は最長 4 時間とし、さらに長時間作業がある場合には活性炭管を交換することとする。

表 6 破過の確認

	回収率(%)		
	Mean		SD
1 層目	95	±	6.1
2 層目	0	±	0.0

n=5

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁵⁾に従って行った。すなわち、1/1000E 及び 2E の濃度の空気を 0.2 L/min で 4 時間吸引した時に、サンプラーに捕集される絶対量 (捕集率: 1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液 (0.035 µg/µL から 70.05 µg/µL の範囲の 4 濃度) をそれぞれ 4 µL ずつ活性炭管に添加した。添加後直ちに、0.2 L/min で 10 分間室内空気を吸引 (20.4-21.3°C, 20.0-21.2%(R.H.)) させ、キャップをした後、4°C で一昼夜

保存した。同様に、1 mL の脱着溶媒に各標準液を 4 μ L 添加し標準液を作製した。その結果、脱着率は 91% から 100% であった (表 7)。

表 7 脱着率 (ジクロロメタン : MS)

添加量 (μ g)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.14	100	±	6.4	6.3
1.40	96	±	7.8	8.2
14.01	91	±	5.6	6.2
280.20	96	±	7.2	7.5

n=5

7. クロマトグラム

標準液 (14.01 μ g/mL : ジクロロメタンベース) のクロマトグラムを図 1 に示す (EMA の RT : 17.18 min)。

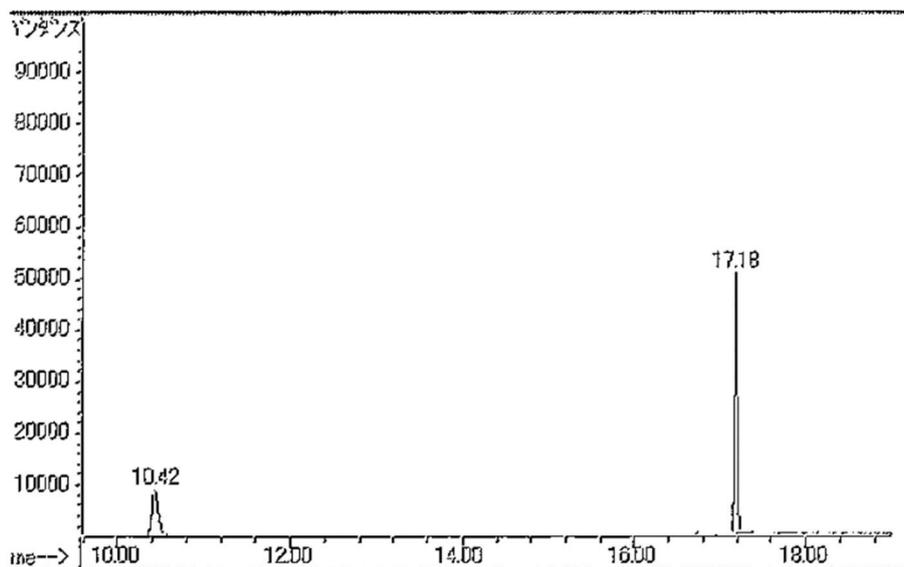


図 1 メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル標準液のクロマトグラム

8. 検量線

標準液をジクロロメタンで希釈、9段階の標準系列を調製し(0.142 µg/mL から 284.4 µg/mL の範囲となる)、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた(図2)。

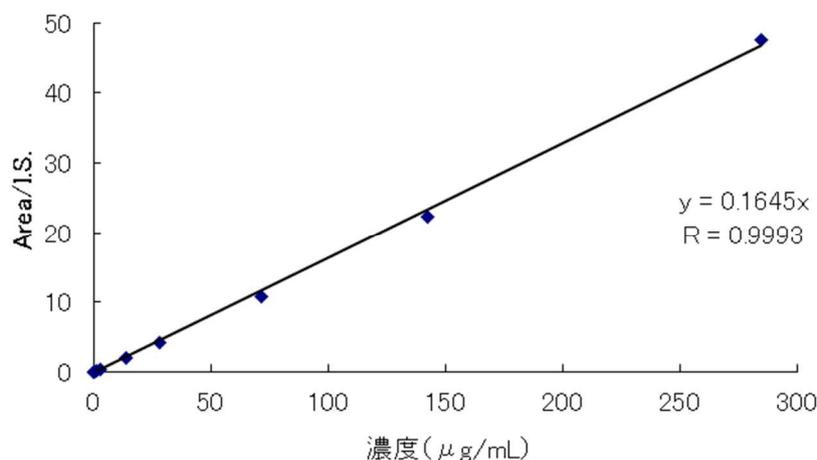


図2 メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルの検量線

9. 検出下限及び定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の0.142 µg/mLを5サンプル分析し、その標準偏差(SD)を算出した。次式より検出下限及び定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限及び定量下限は表8に示すとおりとなり、装置の分析感度は、0.2 L/minで4時間測定した場合(48 L採気)、0.0003 ppmであった。したがって、目標濃度(0.0005 ppm)を測定することが可能である。

表8 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度(µg/mL)	0.02431	0.08104
48L採気時の気中濃度(ppm)	0.0000872	0.0002906

n=5

表9 添加回収率

添加量 (µg)	回収率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.14	100	±	3.0	3.0
1.40	90	±	1.1	1.2
14.01	97	±	1.5	1.5
280.20	95	±	6.1	6.4

n=5

10. 添加回収率

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液（0.035 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ から 70.05 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ の範囲の4濃度）を4 μL 添加した後、直ちに0.2 L/minで10分間室内空気を吸引（21.2–23.7 $^{\circ}\text{C}$ ，26.6–31.1%(R.H.)）した。その後、脱着・分析を行った。その結果、添加回収率は90から100%であった（表9）。

11. 保存性

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液（0.035 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ，3.503 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 及び70.05 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ）を4 μL 添加した後、直ちに0.2 L/minで10分間室内空気を吸引（23.1–24.0 $^{\circ}\text{C}$ ，24.1–25.0%(R.H.)）した。その後、両端にキャップをし、4 $^{\circ}\text{C}$ 保存した。捕集直後を基準（0日目）とし、1、3、7日後に脱着及び分析し、保存性の確認を行った。その結果、いずれの濃度でも7日目までは保存可能であることが確認された（表10、図3）。

表10 保存性

添加量 (μg)	保存日数	保存率(%)			RSD (%)
		Mean		SD	
0.14	0	100	\pm	3.3	3.3
	1	98	\pm	6.5	6.6
	3	98	\pm	9.9	10.1
	7	106	\pm	3.1	2.9
14.01	0	100	\pm	4.4	4.4
	1	96	\pm	7.2	7.4
	3	98	\pm	4.0	4.1
	7	102	\pm	5.4	5.3
280.20	0	100	\pm	1.3	1.3
	1	99	\pm	2.9	2.9
	3	99	\pm	2.1	2.1
	7	101	\pm	4.4	4.3

n=4

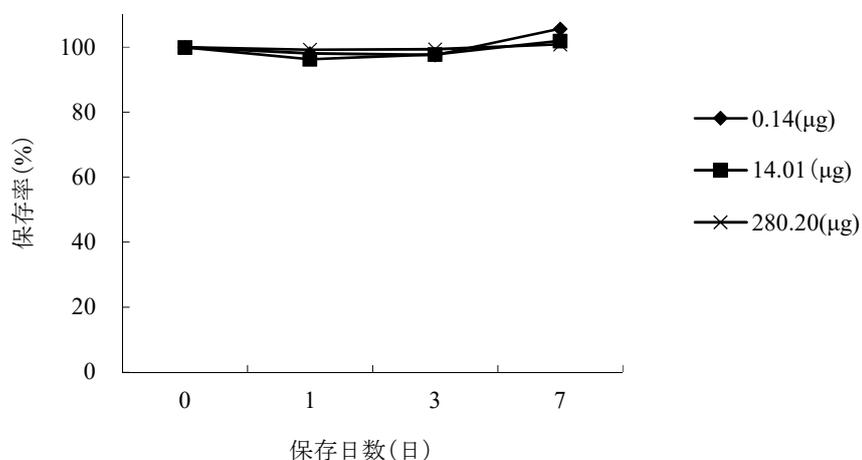


図3 保存性

12. まとめ

本検討の結果、メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルを良好に測定・分析できることが確認できた。また、感度も取れることから、本法は作業環境測定にも適用可能である。以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

13. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

14. 参考文献

- 1) 製品安全データシート (メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル)、厚生労働省、2008
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/106-91-2.html>
- 2) American Industrial Hygiene Association (AIHA) (2011) Current WEEL Values (2011)
<https://www.aiha.org/get-involved/AIHAGuidelineFoundation/WEELs/Pages/default.aspx>.
- 3) 化学物質と環境、平成 22 年度化学物質分析法開発調査報告書、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、平成 23 年 10 月
- 4) ノルマル-ブチル-2,3-エポキシプロピルエーテル分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書 (平成 26 年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価)、厚生労働省、平成 26 年 2 月

(別紙) メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル標準測定分析法

化学式：C ₇ H ₁₀ O ₃	分子量：142.15	CAS No.：106-91-2
許容濃度等：OSHA NIOSH ACGIH AIHA	設定されていない 設定されていない 設定されていない WEEL 0.5 ppm	物性等 沸点：196.8－197.9℃ 融点：-41℃ 蒸気圧：82.9 Pa (25℃) 形状：無色液体
別名：メタクリル酸グリシジル		
サンプリング		分析
サンプラー：No.258A 球状活性炭管 (100/50 mg) (楕ガステック) サンプリング流量：0.2 L/min サンプリング時間：4 時間 (48 L) 保存性：添加量 0.14 µg、14.01 µg 及び 280.20 µg いずれの場合も、冷蔵で少なくとも 7 日 間までは変化がないことを確認		分析方法：GC-MS 法 脱着：ジクロロメタン (残留農薬試験用 5000) 1 mL 1 時間放置 機器：Agilent GC6890N+Agilent5973inert カラム：DB-WAX 60 m×0.25 mm, 0.5 µm 注入口温度：200℃ MS インターフェイス温度：250℃ MS イオン源温度：230℃ m/z：定量イオン；69，確認イオン；41 カラム温度 45℃ (2 min) -4.5℃/min-90℃ (0 min) -25℃/min-190℃/min (3 min) 注入法：パルスドスプリット 10:1 試料液導入量：1 µL キャリアーガス：He 1.60 mL/min 検量線：0-284.4 µg/mL の範囲で直線 定量法：絶対検量線法 リテンションタイム：17.18 min
精度		
脱着率；添加量	0.14 µg 1.40 µg 14.01 µg 280.20 µg	100% 96% 91% 96%
回収率；添加量	0.14 µg 1.40 µg 14.01 µg 280.20 µg	100% 90% 97% 95%
定量下限 (10SD)	0.08104 µg/mL 0.0002906 ppm (採気量;48 L)	
検出下限 (3SD)	0.02431 µg/mL 0.0000872 ppm (採気量;48 L)	
適用：個人ばく露測定、作業環境測定		
妨害：確認されていない		
参考文献		
1) 製品安全データシート (メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル)、厚生労働省、2008 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/106-91-2.html 2) American Industrial Hygiene Association (AIHA)(2011) Current WEEL Values (2011) https://www.aiha.org/get-involved/AIHAGuidelineFoundation/WEELs/Pages/default.aspx . 3) 化学物質と環境、平成 22 年度化学物質分析法開発調査報告書、環境省総合環境政策局 環境保健部環境安全課、平成 23 年 10 月 4) ノルマル-ブチル-2,3-エポキシプロピルエーテル分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書 (平成 26 年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価)、厚生労働省、平成 26 年 2 月		

作成日：平成 30 年 1 月 23 日