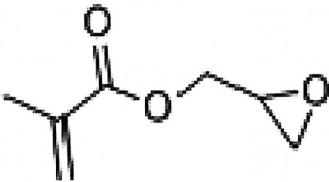


メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルの測定・分析手法に関する検討結果報告書

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	 <chem>C7H10O3</chem>	
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およ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) の測定およ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. 捕集および分析条件

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 の気中空气を 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 分間室内空气を吸引させ、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。

捕集および分析条件を表 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 捕集および分析条件

捕集剤 脱着溶媒	球状活性炭 (100/50 mg) ; No.258 (ガステック社製) 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

脱着溶媒およ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およ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⁹⁾に従って行った。すなわち、1/1000E および 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 µL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(µg)	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 µg/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)。

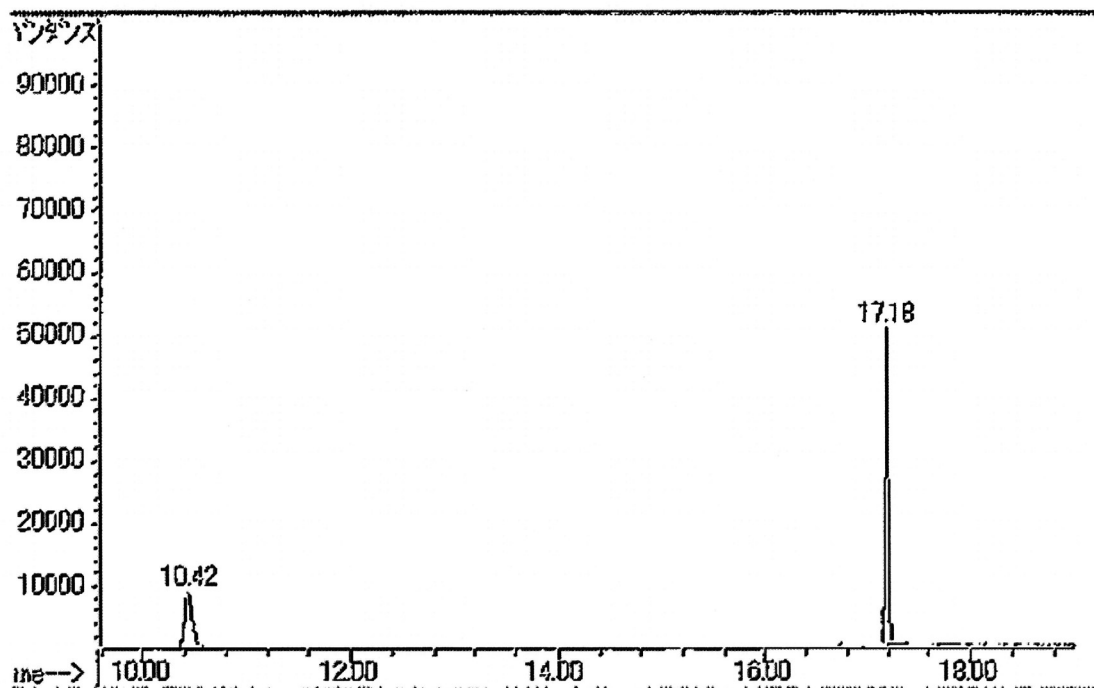


図1 メタクリル酸-2,3-エポキシプロピル標準液のクロマトグラム

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 $\mu\text{g/mL}$ から 284.4 $\mu\text{g/mL}$ 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）。

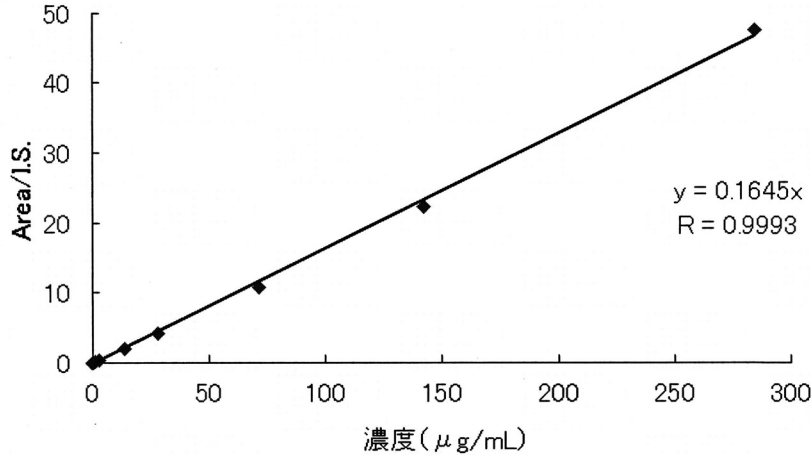


図2 メタクリル酸-2,3-エポキシプロピルの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の 0.142 $\mu\text{g/mL}$ を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。次式より検出下限およ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、検出下限および定量下限は表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 ($\mu\text{g/mL}$)	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 µg/µL から 70.05 µg/µL 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°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 µg/µL, 3.503 µg/µL および 70.05 µg/µL) 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°C, 24.1–25.0%(R.H.)) した。その後、両端にキャップをし、4°C 保存した。捕集直後を基準 (0日目) とし、1, 3, 7日後に脱着および分析し、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 ± 3.3	3.3	
	1	98 ± 6.5	6.6	
	3	98 ± 9.9	10.1	
	7	106 ± 3.1	2.9	
14.01	0	100 ± 4.4	4.4	
	1	96 ± 7.2	7.4	
	3	98 ± 4.0	4.1	
	7	102 ± 5.4	5.3	
280.20	0	100 ± 1.3	1.3	
	1	99 ± 2.9	2.9	
	3	99 ± 2.1	2.1	
	7	101 ± 4.4	4.3	

n=4

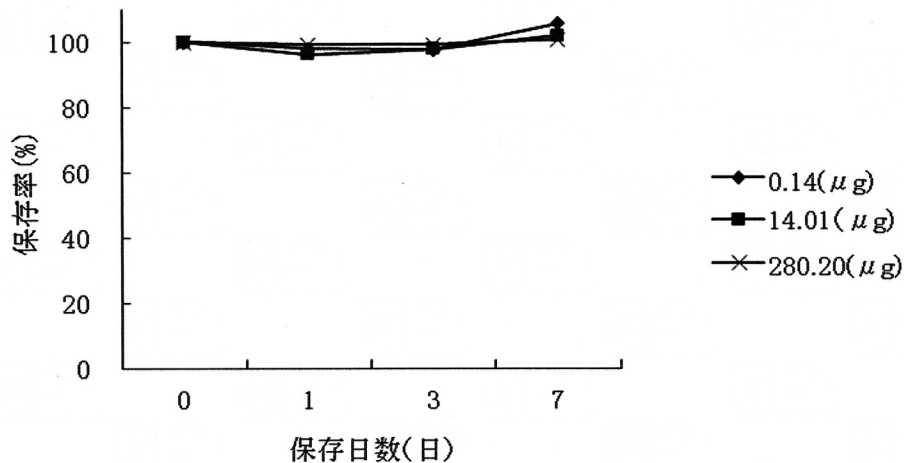


図3 保存性

1.2. 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。

1.3. 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

1.4. 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	CASNo: 106-91-2
許容濃度等: OSHA	設定されていない	物性等	
NIOSH	設定されていない	沸点: 196.8-197.9℃	
ACGIH	設定されていない	融点: -41℃	
AIHA	WEEL 0.5 ppm	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) (株)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 および 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 リテンショタイム: 17.18 min	
精度			
脱着率; 添加量	0.14 µg 100%		
	1.40 µg 96%		
	14.01 µg 91%		
	280.20 µg 96%		
回収率; 添加量	0.14 µg 100%		
	1.40 µg 90%		
	14.01 µg 97%		
	280.20 µg 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