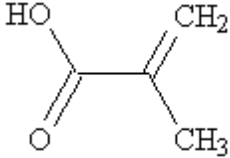


メタクリル酸の測定・分析法に関する検討結果

1. はじめに

物性情報等を下記に示した¹⁾ (表1)。外観は無色の液体、水に可溶で、アルコール、エーテルと混和。

表1 メタクリル酸の物性情報等

CAS番号	79-41-4
用途	熱硬化性塗料、接着剤、ラテックス改質剤、共重合によるプラスチック改質、イオン交換樹脂、紙・織物加工剤、皮革処理剤
別名	2-メチルプロペン酸、Methacrylic acid
構造式	
分子量	86.09
融点	16℃
沸点	161℃
引火点 (タグ密閉式)	68℃
オクタノール・水分配係数	LogPow 0.93
許容濃度	設定されていない
TWA	20ppm
発がん性	IARC (分類できない)

2. 予備試験

2-1. メタクリル酸の測定法に関する文献調査

作業環境中のメタクリル酸の測定方法は、OSHA PV2005と化学物質分析法開発報告書が利用できると考えられた^{2,3)} (表2)。

表2 メタクリル酸測定法 文献概要

分析法	サンプラー	脱着溶媒	濃度範囲 定量下限値
OSHA PV2005	Anasorb708	メタノール	0.1L/min × 240min捕集 0.00475ppm (24L捕集で) 0.0170mg/m ³
化学物質分析法開発報告書: 2002 (環境庁環境保健部保健調査室)	Discovery DPA-6S ホリアミド樹脂	アセトン	1L/min × 24h捕集 2.3ng/m ³ (1440L捕集で) 誘導体化PFBB-抽出--GC/MS

2-2. 捕集方法の検討

2-2-1. サンプリング・デザインの決定

表2より、化学物質分析法開発報告書の分析法は、誘導体化―抽出―GCMS法であり、操作に手間がかかる。しかしながら、OSHA法は抽出―HPLCのため操作が簡便であり、また定量下限値も十分であったので、OSHA法を参考にした。また、現在のところ日本産業衛生学会の許容濃度は設定されていないが、ACGIHのTLV-TWAが20 ppmと設定されているため、0.02 ppmを暫定目標下限濃度とした。以上のことから、サンプリング・デザインを下記の通り決定した。

測定範囲：0.02―40 ppm (0.001―2TWA)

サンプラーに捕集されるメタクリル酸は1.69―3380 gとなる

サンプリング流量および時間：0.1 l/min, 最大4時間

採気量：最大24 L

2-2-2. サンプラーの決定

OSHAで採用しているAnasorb708×2連結と262S（株式会社ガステック製）（三菱化学社製のメタクリル系ポリマーHP2MGを2層充填100/50）において、暫定目標最大濃度（2TWA相当）で添加回収試験を行った。（表3）。

表3 予備試験したサンプラー

	OSHA	ガステック社製
名称	Anasorb708	262S
材質	アクリルエステル樹脂	メタクリル系樹脂

試験条件を下記に示した（表4）。またサンプラーの抽出条件、および分析条件は、OSHA法を参考にした²⁾（表5）。

表4 試験条件

添加量	3380 μg
通気量	24 L
抽出溶液	メタノール
抽出液量	2 mL
抽出操作	時々振とう(1h)

表5 分析条件

装置	Prominence UFLC
カラム	InertSustain C18 (5 μm, 4.6×150mm)
カラム温度	40℃
移動相	A：0.1%りん酸 B：アセトニトリル A/B = 95/5, 1.0 mL/min
検出器	フォトダイオードアレイ検出器（PDA） （検出波長：190―600nm、定量波長：210nm）
注入量	10 μL

その結果、Anasorb708では破過が確認されたが、262Sでは良好な回収率が得られた。したがって、262Sをサンプラーとして採用することとした（表6）。

表6 2種類の捕集管の添加回収率

	回収率	
	前層	後層
Anasorb708	68	13
262S	97	0

n = 3

2-3. 分析方法の検討

分析方法は、OSHA法を参考にした²⁾。実際の作業場では、他の低級不飽和脂肪酸等も使用されている可能性が考えられるため、可能な範囲で分離条件を検討した。3種類のカラムから、6種の低級不飽和脂肪酸の最適な分離が得られるカラムを選定した（表7，図1，図2）。

表7 HPLC分析条件

装置	Prominence UFLC
カラム温度	40°C
移動相	A : 0.1%りん酸 B : アセトニトリル A/B = 95/5, 1.0 mL/min
検出器	フォトダイオードアレイ検出器 (PDA) (検出波長 : 190-600nm、定量波長 : 210nm)
注入量	1 μL

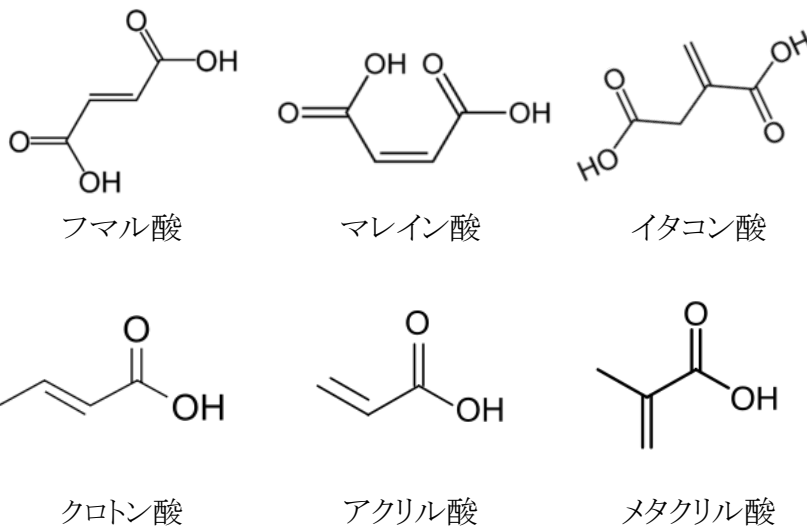


図1 6種の低級不飽和脂肪酸

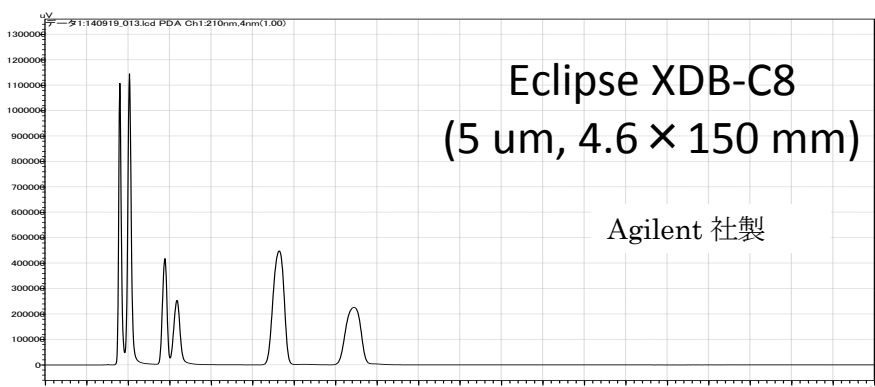
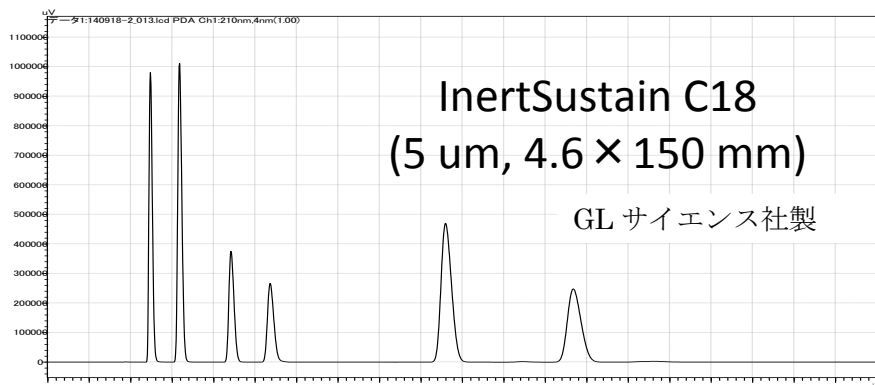
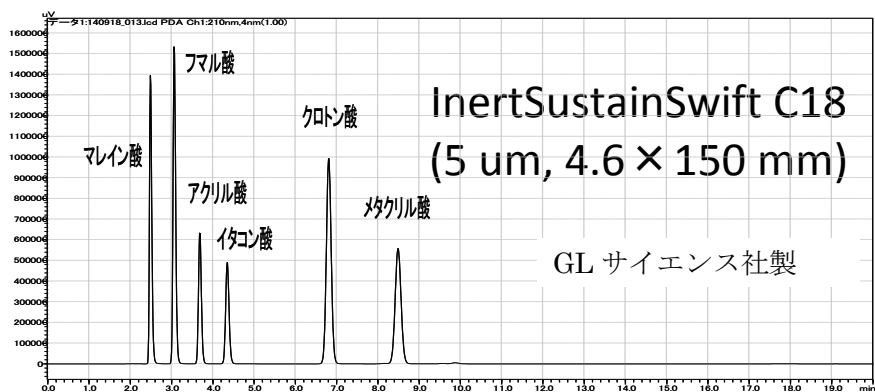


図2 クロマトグラムの比較

図2のクロマトグラムの比較から、InertSustainSwift C18 (5 μ m, 4.6 \times 150mm) を用いることで、最適な分離が得られた。

3. 本試験

3-1. 捕集及び分析条件

予備検討の結果から決定した、捕集および分析条件を示した (表8)。

表 8 捕集および分析条件

捕集条件	
サンプラー	262S
捕集流量および時間	0.1 L/min
前処理	
抽出液	メタノール 2 mL
抽出操作	時々、振とう。1時間
HPLC分析条件	
装置	Prominence UFLC (島津製作所製)
カラム	InertSustainSwift C18 (5 μ m, 4.6 \times 150 mm)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
移動相	A : 0.1%りん酸 B : アセトニトリル アイソクラティック A/B = 95/5, 1.0 mL/min
検出器	フォトダイオードアレイ検出器(PDA) (検出波長 : 190–600 nm、定量波長 : 210 nm)
注入量	1 μ L

3-2. 添加回収率

捕集管にメタクリル酸標準液（メタノール溶液：0.169–338.0 mg/ml）を添加（10 μ l）し、室内空気（25.9–27.4 $^{\circ}$ C，44–48%）を流速0.1 l/minで4時間吸引した後、抽出及び分析を行った。その結果、サンプラーブランクが1 μ g程度検出されたので、差し引いて添加回収率を求めた。添加量1.69–3380 μ g（0.001–2TWA相当）において添加回収率は89–100%と良好であった（表9）。

表 9 添加回収率

添加量 (μ g)	メタクリル酸				
	回収率 (%)		RSD (%)		
	Mean	SD			
1.69	89.2 \pm 2.7	3.0			0.001 TWA相当
16.9	93.8 \pm 7.4	7.9			0.01 TWA相当
169	95.9 \pm 1.8	1.9			0.1 TWA相当
3380	99.6 \pm 0.3	0.3			2 TWA相当

n = 5

3-3. 捕集後のサンプラーの保存安定性

捕集管に、メタクリル酸標準液（メタノール溶液：0.169, 1.69, 16.9および338 mg/ml）を添加（10 μ l）し、室内空気（20.9–22.5 $^{\circ}$ C，34–44%）を流速0.1 l/minで4時間吸引した後、速やかに両端にキャップをし、冷蔵保存した。そして、捕集直後を基準として、1, 3, 5日目の保存安定性を確認した。その結果、全ての添加量において少なくとも5日目まで保存可能であることが確認された（表10）。

表 1 0 保存安定性

添加量 (μg)	保存日数	メタクリル酸				
		回収率(%)		RSD(%)		
		Mean	SD			
1.69	0	100	± 4.0	4.0	0.001 TWA相当	
	1	96	± 4.1	4.2		
	3	94	± 1.1	1.1		
	5	96	± 2.8	2.9		
16.9	0	100	± 0.8	0.8	0.01 TWA相当	
	1	99	± 1.1	1.1		
	3	95	± 1.0	1.1		
	5	96	± 0.5	0.6		
169	0	100	± 2.6	2.6	0.1 TWA相当	
	1	100	± 0.3	0.3		
	3	104	± 0.6	0.5		
	5	105	± 2.6	2.4		
3380	0	100	± 0.8	0.8	2 TWA相当	
	1	98	± 0.5	0.5		
	3	98	± 0.7	0.7		
	5	97	± 0.4	0.4		

n = 3

3-4. 検量線 (直線性)

メタクリル酸標準原液 (メタノール溶液) をメタノールで希釈し、 $0.422\text{--}1688\ \mu\text{g/ml}$ の範囲で標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、試験した範囲で直線性を示した (図 3, 表 1 1)。

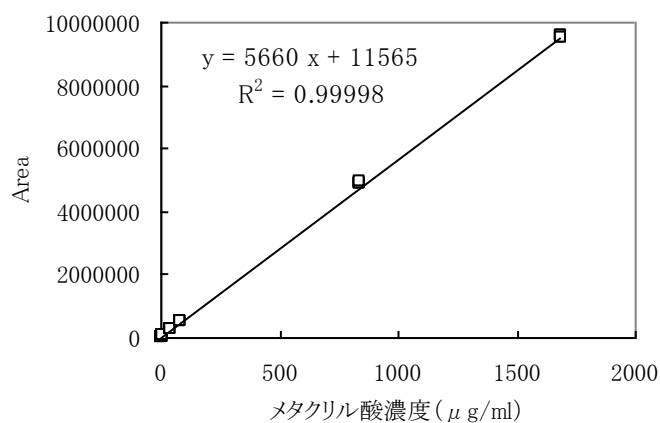


図 3 検量線 ($0.422\text{--}1688\ \mu\text{g/ml}$)

3-5. 検出下限及び定量下限

検量線として調製したメタクリル酸標準液の最低濃度 ($0.422\ \mu\text{g/ml}$) を5サンプル分析し、ピーク面積値の標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から、次式より分析装置の検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ) を求めた (表 1 4)。

$$\text{LOD} (\mu \text{ g/sample}) = (3 \text{ SD/a}) \times b \quad \text{LOQ} (\mu \text{ g/sample}) = (10 \text{ SD/a}) \times b$$

(a : 検量線の傾き, b : 抽出溶液量 (2 ml))

また、添加回収試験の結果から、本法の定量下限は1.69 $\mu \text{ g/sample}$ であったため、個人ばく露測定 (24 l採気) の定量下限値は、0.02ppmとなった (表 1 1)。

表 1 1 検出・定量下限

検量線	直線範囲 ($\mu \text{ g/ml}$)	0.422—1688
	相関係数	0.9999
装置	LOD ($\mu \text{ g/sample}$)	0.027
	LOQ ($\mu \text{ g/sample}$)	0.104
測定法のLOQ	捕集量 ($\mu \text{ g/sample}$)	1.69
	24 l 採取時の気中濃度 (ppm)	0.02

4. 追試験

本試験は、ブランクが1 $\mu \text{ g}$ 程度検出される捕集管で行ったが、その後、サンプラーブランクを低く抑えた捕集管が出来たので、ブランク試験をした。

その結果、捕集管からメタクリル酸は検出されなかった。

5. まとめ

本法は、個人ばく露測定法 (4時間サンプリング) として、0.02—40 ppm(0.001—2TWA)の範囲を測定することが可能である。

6. 検討に使用した試薬

メタクリル酸	特級	東京化成 (MEHQ* 250ppm含有)
メタノール	HPLC用	関東化学
アセトニトリル	HPLC用	関東化学
りん酸	HPLC用	関東化学

※MEHQ : ヒドロキノンモノメチルエーテル (4-メトキシフェノール)、重合防止剤

7. 参考文献

- 1) 安全衛生情報センター. 製品安全データシート (メタクリル酸). 2011
- 2) OSHA PV2005 Acrylic acid / Methacrylic acid
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室 化学物質分析法開発報告書 (平成13年度 2459)

メタクリル酸の標準測定分析法

化学式: C ₄ H ₆ O ₂	分子量: 86.09	CAS No: 79-41-4
許容濃度等: 産業衛生学会 ACGIH	未設定 20ppm	物性等: 沸点 (161°C), 融点 (16°C) 形状 (液体 (無色))
別名: 2-メチルプロペン酸		
サンプリング		分析
サンプラー: No. 262S (メタクリル系樹脂捕集管) (ガステック社製) サンプリング流量: 0.1 L/min サンプリング時間: 4時間 保存性: 冷蔵で、少なくとも5日間は変化がないことを確認 (添加量 1.69, 16.9, 169, 3380 µg) ブランク: 検出されない		分析方法: 高速液体クロマトグラフ分析法 抽出溶液: メタノール (2 mL) 抽出操作: 時々振とう, 1h 装置: Prominence UFLC (島津製作所社製) カラム: InertSustainSwift C18 (5 µm, 4.6 × 150 mm) (GLサイエンス社製) カラム温度: 40°C 移動相: A: 0.1%りん酸 B: アセトニトリル A/B = 95/5 流速: 1.0 ml/min 保持時間: 8.1min 検出器: フォトダイオードアレイ検出器 (検出波長: 190-600nm, 定量波長: 210 nm) 注入量: 1 µL
精度		
回収率: 89-100% (0.85-3380 µg) (4 h捕集時) 検量線: 0.422-1688 µg/mL 定量法: 絶対検量線法 装置の検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) LOD (0.027 µg/sample) LOQ (0.104 µg/sample) 測定法の定量下限(LOQ): 1.69 µg/sample 個人ばく露測定 0.02 ppm (4 h 捕集時)		
適用: 個人ばく露測定、作業環境測定		
妨害: アクリル酸は妨害とならないことを確認している。		
参考文献: OSHA PV2005		

作成日 平成27年1月26日