

— アクリル酸エチルの分析測定法に関する検討結果報告書



1. はじめに

分析方法の検討は多くの作業環境測定機関で測定が容易に出来るように考慮した。考慮には次のことが含まれる 1. ポピュラーに使用されている分析機器であること。 2. 作業環境測定時間 (B 測定 10 分) で分析が可能であること。

2. アクリル酸エチルの性質等

アクリル酸エチルの CAS 番号、構造式、物性、許容濃度等を表 1 に示す。

表 1. アクリル酸エチルの性質.

CAS No.	1 4 0 - 8 8 - 5	
構造式	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ (分子量 : 100.12)	
物性	比重	0.92
	沸点	9 9 °C
	融点	- 7 1 °C
	蒸気圧	3.9 k P a (20°C)
許容濃度等	日本産業衛生学会	なし
	ACGIH TWA	5 ppm
	ACGIH STEL	15ppm

3. 捕集方法および分析方法について

捕集は二層式の活性炭管 (100/50mg) を捕集材とした固体捕集方法とし、抽出は活性炭から内部標準物質含有の二硫化炭素 2ml で行ない、キャピラリカラムを装備したガスクロマトグラフ (FID) で分析した。なおキャピラリカラムおよび注入方法にスプリット法を使用しているために内部標準法 (Internal Standard) を採用した。内部標準には作業環境およびガソリン等に含有されていない tert-ブチルベンゼンを用いた (二硫化炭素に 240 $\mu\text{g/ml}$ 含有)。ガスクロマトグラフによる分析条件は表 2 に示した。

表2 ガスクロマトグラフによる分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC6890N
カラム	DB-WAX、60m×0.25mmφ×0.50μm
カラム温度	50℃(1min)－10℃/min－150℃(15min)－40℃/min－200℃(2min)
キャリアーガス	He：1.8ml/min(30cm/sec)
注入法	スプリット(10:1)、パルス圧30psi
注入口	200℃
検出器	200℃ FID
注入量	1.0μl

4. 検量線と定量下限値

アクリル酸エチルの検量線の検討濃度は許容濃度と作業環境測定の捕集量（B測定10分捕集、サンプリング速度0.2l/min）を顧慮して7種類の濃度0、2.8、5.6、11.5、23.1、46.2、92.3μg/mlを作りその検量線の直線性について確認を行った。溶液濃度と分析値とは良好な直線関係が得られた（表3、図1）。

表3. 溶液濃度と分析値の関係

溶液濃度（μg/ml）	アクリル酸エチル／IS（面積比）
0	0
2.8	0.008
5.6	0.016
11.5	0.032
23.1	0.063
46.2	0.129
92.3	0.2537

面積比は3回の平均値

ISはtert-ブチルベンゼン

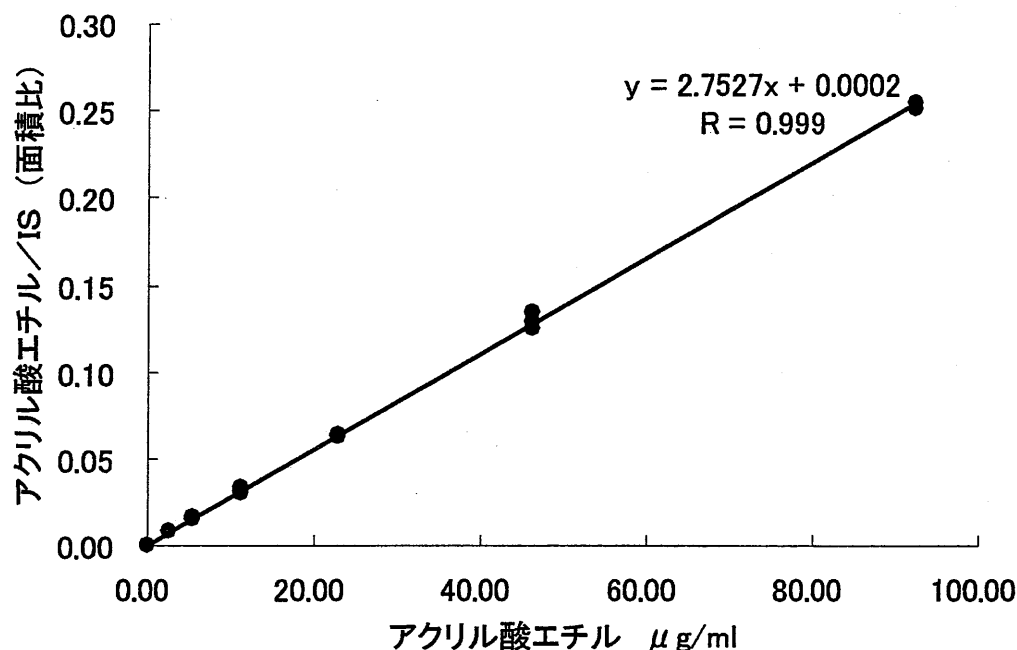


図1. アクリル酸エチルの検量線

定量下限値はクロマトのノイズ S/N 比 5 のピークの面積を分析下限値として求めた。S/N 比 5 の面積から検量線を用いて計算すると濃度は $1.5 \mu\text{g/ml}$ となる。これを 2ml の二硫化炭素で抽出していることと 0.21/min で 10min 捕集した値で計算すると定量下限値は 0.37ppm となる。

$$1.5 \mu\text{g/ml} * 2 \text{ ml} / 10 \text{ min} * 0.21 / \text{min} = 1.5 \mu\text{g/l} =$$

$$0.0015 \text{ mg/L} * 24.47 \text{ L} / 100100 \text{ mg} = 0.037 / 100100 = 0.37 \text{ ppm}$$

5. 脱着率 (脱着率)

脱着率の検討は相平衡法と直接添加法が一般的には行われが、直接添加法が空気中のサンプルの吸着の仕組みに近いと一般的に言われているため、今回は直接添加法で行った。直接添加法は活性炭管にマイクロシリンジなどを用いて試料を活性炭に直接添加し、乾燥後、溶媒で抽出して分析する方法である。3種類の高濃度の既知試料(A: $11.5 \mu\text{g/ml}$ 、B: $23.1 \mu\text{g/ml}$ 、C: $46.2 \mu\text{g/ml}$) $5 \mu\text{l}$ を活性炭管の1層目に添加し、室温で2時間乾燥後、元の状態に復元し、二硫化炭素 2ml で抽出し分析した。なお対照となる標準溶液 3種類は 2ml の二硫化炭素に既知試料 $5 \mu\text{l}$ を加えて調製した。表4. に直接添加法による脱着率を示す。脱着率は 91.0 から 81.1%であった。

表 4. 直接添加法による脱着率

アクリル酸エチル		標準溶液	活性炭	抽出率 (%)
A (11.5 μ g/ml)	平均値	0.035	0.032	91.4
	SD	0.0013	0.0016	
B (23.1 μ g/ml)	平均値	0.069	0.063	91.0
	SD	0.0018	0.0042	
C (46.2 μ g/ml)	平均値	0.132	0.107	81.1
	SD	0.0043	0.0043	

活性炭管の一層目に二硫化炭素に溶解された高濃度のアクリル酸エチルを5 μ l 添加した標準溶液、活性炭の値はアクリル酸エチル面積/IS面積を示す
標準溶液は3サンプル、活性炭は5 サンプルの平均値と標準偏差 (SD)を示す。
抽出は二硫化炭素2mlで行なった。

6. 保存性

保存性は活性炭に直接添加した時を0日とし、次の日を1日目、一週間後を7日目とした。活性炭は遮蔽し、4℃の冷蔵庫で保存した。保存性は0日目を100%としてその変化を調べた (表 5.)。7日後の保存性の変化は93.8%から105.6%であった。

表 5. 直接添加法による保存性

アクリル酸エチル		0日	1日後	7日後	1日後%	7日後%
A (11.5 μ g/ml)	平均値	0.032	0.031	0.030	96.9	93.8
	SD	0.0016	0.0013	0.0039		
B (23.1 μ g/ml)	平均値	0.062	0.061	0.059	98.4	95.2
	SD	0.0042	0.0048	0.0055		
C (46.2 μ g/ml)	平均値	0.107	0.111	0.113	103.7	105.6
	SD	0.0042	0.0023	0.0078		

保存は活性炭を遮蔽し、4℃の冷蔵庫で保存した。
5 サンプル数の平均値と標準偏差値を示す。
値はアクリル酸エチル面積/IS面積を示す
抽出は二硫化炭素 2 ml

7. 結論

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。

(別紙)

アクリル酸エチルの標準測定分析法

構造式: $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 分子量: 100.1 CASNo: 140-88-5	
許容濃度等: 産業衛生学会 なし ACGIH TWA 5ppm STEL 15ppm	物性等 比重: 0.92 沸点: 99°C; 融点: -71°C 蒸気圧: 3.9kpa (20°C)
別名 エチルアクリレート、2-プロペン酸エチル	
サンプリング	分析
サンプラー: 活性炭管 (100/50mg) サンプリング流量: 0.2ℓ/min、10min 採気量 保存性 遮蔽、冷蔵保存 7日間までの変化 93% ブランク	分析方法: ガスクロマトグラフ法 脱着: 二硫化炭素 2ml、 機器: AgilentGC6890N カラム: DB-WAX 60m×0.25mm×0.5 μm 温度-注入口 200°C 検出器 FID 200°C 昇温 50°C(1min)-10°C/min-150°C(15min)- 40°C/min-200°C(2min) 注入法: スプリット(10:1)、 パルス圧 30psi 導入量: 1 μℓ キャリアガス: He 1.8ml/min(30cm/sec) メイクアップ: N ₂ ヘッド圧: 30psi 検量線: 二硫化炭素溶媒で調整 2.8 から 92.3 μg/ml 内部標準法 内部標準物質 tert-ブチルベンゼン (240 μg/ml)
精度	
脱着 (回収) 率 1. 直接添加法 23.1 μg/ml を 5 μℓ 添加、2ml の CS ₂ で 脱着、脱着率 95% 定量下限 (S/N=5) 1.5 μg/ml (脱着液 2ml で) 0.37ppm (採気量 2ℓ として)	
適用	
妨害	
他の方法 参考	