

添付 6-9

アクリル酸メチル分析測定法に関する検討報告書

目 次

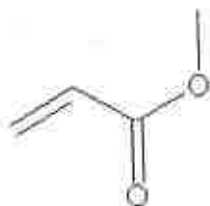
1. 目 的
2. 文献調査
 - 2-1. 物性等
 - 2-2. 管理濃度等
 - 2-3. 分析方法
3. 分析方法
 - 3-1. 分析の概要
 - 3-2. 採取
 - 3-3. 脱着
 - 3-4. 標準調製
 - 3-5. GC/MS 測定条件
 - 3-6. 定量計算
4. 標準添加試験
 - 4-1. 標準調製
 - 4-2. 添加操作
 - 4-3. 脱着操作
 - 4-4. 脱着率試験
 - 4-5. 通気試験
 - 4-6. 保存安定性試験
5. 結 果
 - 5-1. 脱着率
 - 5-2. 通気安定性
 - 5-3. 保存安定性
 - 5-4. 検量線
 - 5-5. 検出下限及び定量下限
 - 5-6. 妨害の有無
6. まとめ
7. 参考文献

1. 目的

アクリル酸メチルは、アクリル繊維、繊維助剤、塗料、成型樹脂共重合用、凝集剤に用いられている。ヒトへの有害性については、気道刺激性のほか、中枢神経系に影響を及ぼすといわれており、化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価の対象物質に挙げられている。しかし現在のところ、作業環境及びばく露評価のための測定手法が示されていない。そこで、作業環境及びばく露評価のための測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

2. 文献調査

2-1 物性等



分子量 86.09、無色の引火性液体、刺激臭、沸点 80.5℃
蒸気圧：9.1kPa(20℃) 比重：0.9535(20℃/4℃)
溶解度：水 6g/100mL(20℃)、クロロホルム>10%、
アルコール>10%、エーテル>10%溶解；アセトン、ベンゼンに可溶
log Pow = 0.80
安定性…加熱、光、水分、過酸化物、鉄錆等により容易に重合
重合防止剤(ヒドロキノン又はヒドロキノンモノメチルエーテル)15～300ppm
混触危険物質…過酸化物、鉄錆 種々のプラスチック、ゴム等を侵す

2-2 管理濃度等

管理濃度：設定されていない。

許容濃度(ばく露限界値、生物学的ばく露指標)：

日本産業衛生学会(2005年版) 2ppm 7mg/m³

ACGIH(2005年版) TLV-TWA 2ppm(7.16mg/m³)

TLV-STEL 15ppm

2-3 測定方法

表1に大気中のアクリル酸メチルの測定法に関する文献を示す。

表1 アクリル酸メチルの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
OSHA No.92	アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル	モブチルアルコール 含浸活性炭 110mg/55mg	CS ₂	0.04 ppm (0.14 mg/m ³) at 12L	GC/FID
NIOSH No.1459	アクリル酸メチル	活性炭 100mg/50mg	CS ₂	10 µg/sample (LOD)	GC/FID
NIOSH No.2537	アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル	XAD-2 400mg/200mg	CS ₂	0.4 µg/sample (LOD)	GC/FID
NIOSH No.2552	アクリル酸メチル	Anasorb CMS 150mg/75mg	CS ₂	0.5 µg/sample (LOD)	GC/FID
平成14年度化学物質分析法開発調査報告書： 2003（環境省）	アクリル酸メチル、 アクリル酸エチル	CarbopackZ 100mg	—	0.57ng/sample, 57ng/m ³ at 10L (LOD)	加熱脱着 -GC/MS
川崎市公害 研究所年報、 No.37（2010）	アクリル酸メチル、 他（アクリル酸 エステル）	Sep-pak plus AC2	アセトン	4.1ng/m ³ at 1m ³	GC/MS

3 分析方法

3-1 分析の概要

球状活性炭管に採取し、採取後は捕集剤を取り出して二硫化炭素で脱着し、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)により分析する。

3-2 採取

球状活性炭管（ガステック社製 No.258）とポンプを接続し、0.1L/min で吸引して採取する。採取後は捕集管にキャップをして4℃以下の冷蔵庫で保存する。

3-3 脱着

4mL バイアルビンに捕集剤とガラスウールを取り出し、両方を合わせて二硫化炭素 2mL を加え、栓をして振り混ぜる。時々振り混ぜながら 30 分間静置した後、上澄みを GC バイアルビンにとり GC/MS により測定する。なお、冷蔵庫から出した捕集管は、室温に戻してから捕集管のキャップをはずし、脱着操作を行う。

3-4 標準調製

50mL のメスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 25 µL マイクロシリンジでアクリル酸メチルを 20 µL 添加して 381.6 µg/mL の標準原液を調製する（なお、本報告では標準物質を純度 100%、密度 0.954g/cm³ として調製を行う）。これを順次希釈して 0.00954 µg/mL～381.6 µg/mL の標準液を調製する。

3-5 GC/MS 測定条件

アクリル酸メチルの質量スペクトルを図1に示す。定量イオンはピーク強度の最も高い $m/z=55$ の質量イオンとし、確認イオンは $m/z=58$ とした。

分離カラムには VOC 化合物の分離に一般的に使用される 100%ポリジメチルシロキサンカラム (Varian VF-1MS, 内径 0.25mm, 膜厚 $1.0\mu\text{m}$, 長さ 30m)、6%シアノプロピルフェニル-94%ジメチルポリシロキサンカラム (Agilent DB-624, 内径 0.25mm, 膜厚 $1.4\mu\text{m}$, 長さ 30m) のほか、プロットカラム (Varian CP-PLOT Q, 内径 0.32mm, 膜厚 $10\mu\text{m}$, 長さ 27.5m) およびポリエチレングリコールカラム (Varian VF-WAX, 内径 0.25mm, 膜厚 $0.5\mu\text{m}$, 長さ 60m) を用いて比較した。PLOT-Q カラムでは、溶媒による影響と思われる高いバックグラウンドと不安定なベースラインのため、検出感度と分析精度が得られないと判断された。DB-624 カラムではテーリングが見られた。また、VF-1MS カラムではヘキサンによる妨害を受けることがわかった。VF-WAX カラムの測定クロマトグラムを図2に示す。VF-WAX カラムでは妨害成分の影響も少なく、ピーク形状も良好であった。

注入法については、スプリットレスで注入するとアクリル酸メチルのピークがブロードになり、テーリングを生じた。そこで、スプリット比を 1:1 に変更したところ、最も高い強度でシャープなピークを得ることができた。また、本検討では $381.6\mu\text{g/mL}$ までの高濃度試料を想定した測定を行うため、高濃度な試料においては、濃度を上げた検量線標準液を用いて装置のスプリット比を変更して測定を実施した。

以上により決定した GC/MS 分析条件を表2に示す。以下の試験はこの GC/MS 条件で行った。

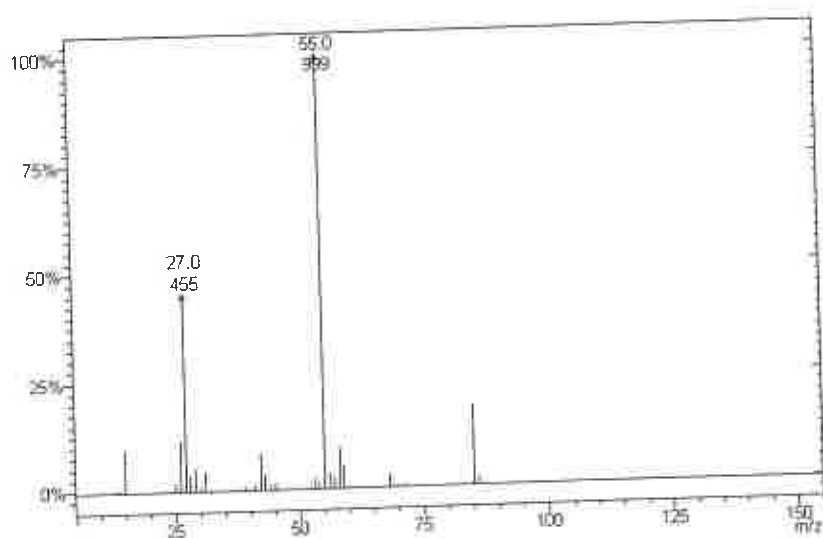


図1 アクリル酸メチルの質量スペクトル

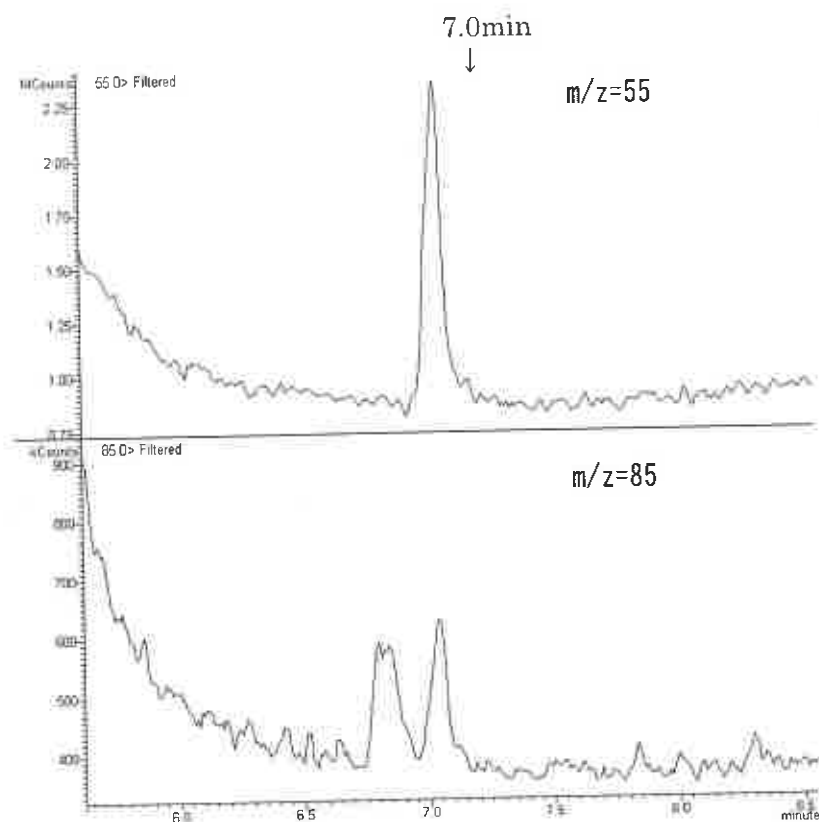


図2 測定クロマトグラム

アクリル酸メチル濃度 $0.038 \mu\text{g/mL}$,
 スプリット 1:1, SIM クロマトグラム
 Varian VF-WAX, 内径 0.25mm , 膜厚 $0.5 \mu\text{m}$, 長さ 60m

表2 GC/MS 測定条件

装置	Varian 450GC/320MS
<GC 部>	
カラム	VF-WAX 内径 0.25mm ×膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ ×長さ 60m
カラム温度	40°C (2min) → $10^\circ\text{C}/\text{min}$ → 100°C → $20^\circ\text{C}/\text{min}$ → 250°C (10min)
キャリアガス	He $1.0\text{mL}/\text{min}$
注入方法	スプリット(1:1)
注入量	$1 \mu\text{L}$
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	250°C
<MS 部>	
イオン源温度	200°C
測定モード	SIM
測定サイクル	$0.58\text{s}/\text{cycle}$
測定イオン (m/z)	定量イオン 55 確認イオン 85

3-6 定量計算

標準系列の標準液を測定して得られるアクリル酸メチルのピーク強度（面積）と調製濃度から検量線を作成し、その回帰式を求める。試料を測定して得られたアクリル酸メチルのピーク強度（面積）と回帰式により、試料濃度を求める。

4 標準添加試験

4-1 標準調製

標準添加試験には、試薬に含有する安定剤（メチルヒドロキノン）を除去するために100Torr、40℃の減圧蒸留により精製したアクリル酸メチルを用いた。なお、試料測定のための検量線の標準液は安定剤を含有するもので調製した。

標準添加試験は、低濃度、中間濃度および高濃度の3つの濃度で行うこととし、各濃度の標準液を以下のように調製した。

高濃度添加用の標準液は、アクリル酸メチル 2.7g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 27%(w/v)に調製した。

中間濃度添加用の標準液は、アクリル酸メチル 0.20g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 2.0%(w/v)に調製した。

低濃度添加用の標準液は、50mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 25 μ L マイクロシリンジでアクリル酸メチルを 10 μ L 添加して 191 μ g/mL の標準液を調製し、そこからホールピペットで 1mL をとり、20mL メスフラスコに二硫化炭素でメスアップして 9.54 μ g/mL に調製した。

調製した標準液は、試験期間中アルミ箔で覆い、使用時以外は遮光して冷蔵保存した。

4-2 添加操作

捕集剤への標準添加は、吸引ポンプにより 0.1L/min の速度で通気しながら行った。各濃度の添加用標準液を、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに 2 μ L（高濃度用標準液は 2.5 μ L）を添加した。標準添加した捕集管は、室内空気を一定時間通気後、キャップをして 4℃以下の冷蔵庫で保存後、脱着操作に供した。

4-3 脱着操作

3-3 脱着と同様に行う。

4-4 脱着率試験

捕集剤への各濃度の標準添加操作を 5 回繰り返し、5 分間通気後に 1 晩保存し、脱着、測定して得られた結果より脱着率を調べた。

4-5 通気試験

通気時間（捕集時間）の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を5回繰り返し、室内空気(気温 20℃、湿度 50%)を5、10、60 および 240 分間通気後に1晩保存し、脱着、測定して得られた回収率より通気安定性を調べた。

4-6 保存安定性試験

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を3回繰り返し、5分間通気後に1、3、5 および 7日間保存後に脱着、測定して得られた回収率より保存安定性を調べた

5 結果

5-1 脱着率

捕集剤へのアクリル酸メチル添加量が低濃度 0.019 μ g、中間濃度 40 μ g、高濃度 675 μ g の各濃度において脱着率を調べた結果を表3に示す。いずれの濃度においても目標脱着率の目安である 90%以上の良好な脱着率であった。

表3 各濃度における脱着率

標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
0.0191	92.8 $\pm$ 3.1	40.0	96.1 $\pm$ 3.2	675	98.4 $\pm$ 4.5

(測定回数 n=5)

5-2 通気安定性

各濃度の通気時間に対する回収率の結果を表4に示す。いずれの濃度においても目標回収率の目安である 90%以上の良好な回収率であった。なお、240 分間の通気試験において、標準添加しないブランク試料についても同時に実施したが、アクリル酸メチルは検出しなかった。また、高濃度 (675 μ g) 添加の 240 分間の通気試験において、後段 (2 層目) の捕集剤からアクリル酸メチルは検出されなかった。

表4 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
5	0.0191	92.8 $\pm$ 3.1	40.0	96.1 $\pm$ 3.2	675	98.4 $\pm$ 4.5
10		90.9 $\pm$ 8.8		95.7 $\pm$ 5.6		95.8 $\pm$ 3.1
60		90.7 $\pm$ 9.9		96.1 $\pm$ 3.5		94.9 $\pm$ 2.3
240		102 $\pm$ 10.0		98.3 $\pm$ 5.0		103 $\pm$ 8.3

(測定回数 n=5)

5-3 保存安定性

各濃度の保存日数に対する回収率の結果を表5に示す。高濃度から中間濃度までは7日間ではほぼ100%の回収率であった。低濃度では保存日数の経過により回収率が低下する傾向が見られたが、7日間で84%以上の回収率が得られた。

表5 保存日数 vs 回収率

保存日数	標準添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)
1	0.0191	92.8 $\pm$ 3.1	40.0	96.1 $\pm$ 3.2	675	98.4 $\pm$ 4.5
3		87.6 $\pm$ 3.2		94.6 $\pm$ 9.8		93.9 $\pm$ 9.3
5		87.0 $\pm$ 10.0		90.8 $\pm$ 8.1		101 $\pm$ 5.9
7		84.3 $\pm$ 9.8		98.0 $\pm$ 1.4		101 $\pm$ 6.3

(測定回数 n=3)

5-4 検量線

検量線を図3に示す。0.00954 $\mu\text{g/mL}$ から 381 $\mu\text{g/mL}$ の範囲でスプリット比を変更して3種類の検量線を作成した。いずれの検量線においても相関係数1.000の良好な検量線が得られた。

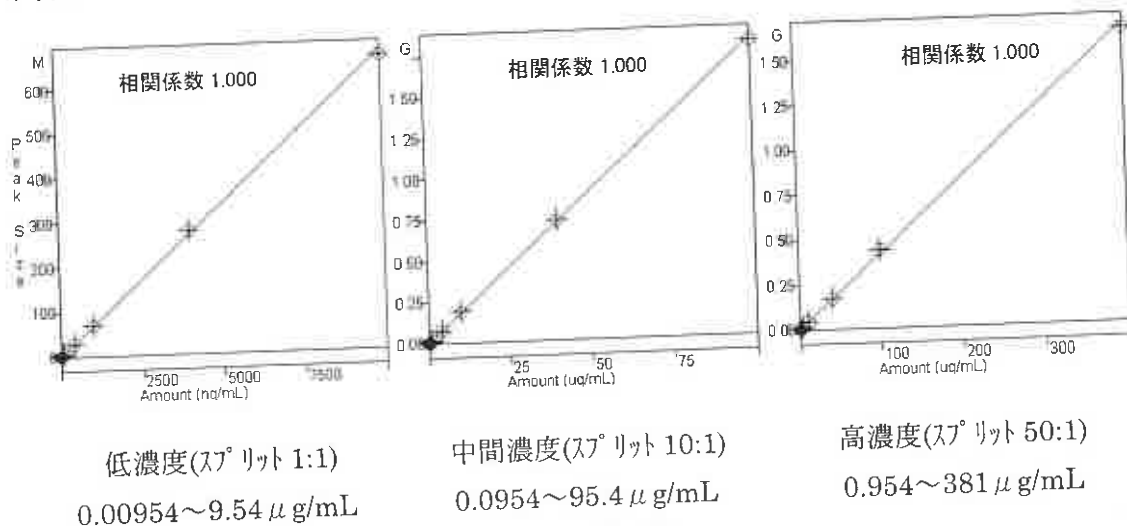


図3 検量線

5-5 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度(0.00954 $\mu\text{g/mL}$)の標準液を5サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を検出下限値(LOD)及び10倍を定量下限値(LOQ)とするとそれぞれ、0.0017 $\mu\text{g/mL}$ 及び 0.057 $\mu\text{g/mL}$ となった。最大採気量を24L(4h)として、それぞれ、LOD及びLOQを計算すると表6のようになる。採気量1Lにおいて気中のLOD及びLOQを計算すると表6のようになる。採気量1LにおいてTWA 7.16 mg/m^3 のおよそ1/600、採気量24LにおいてTWAのおよそ1/14,000の定量が可能となる。

表6 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)					
試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		1L 採気時の濃度(mg/m^3)		24L 採気時の濃度(mg/m^3)	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.0017	0.0057	0.0034 (0.00097ppm)	0.011 (0.0032ppm)	0.00014 (0.000040ppm)	0.00048 (0.00013ppm)

5-6 妨害の有無

アクリル酸メチルの定量イオン $m/z=55$ は、多くの有機化合物のフラグメントイオンが妨害する。そこで、VOCs 混合標準原液 (45 種混合 関東化学) の成分について調べた。測定クロマトグラムを図4に示す。ベンゼンがアクリル酸メチルのピーク位置に少し重なったが、フラグメントイオンが異なるため、著しく高濃度でなければ妨害しないと考えられる。それ以外、特に p-t-ブチルトルエンを妨害する成分はなかった。

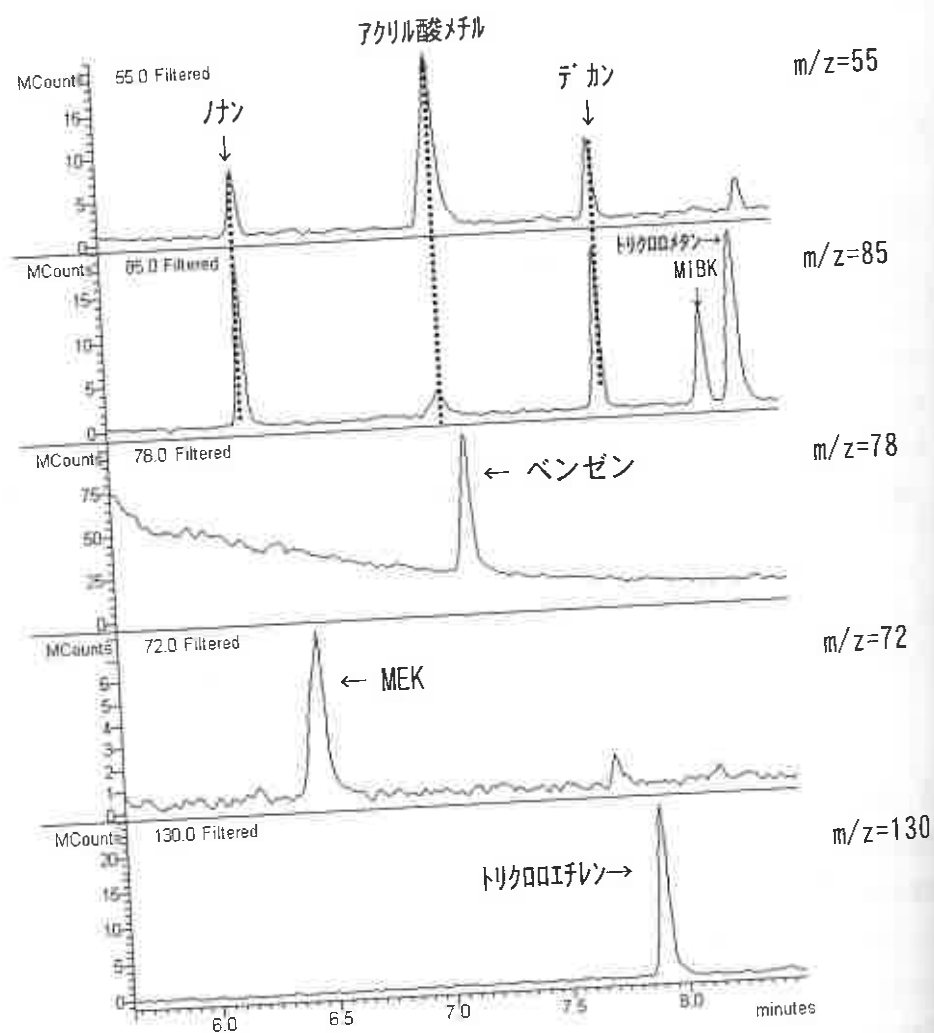


図4 測定クロマトグラム
各 $1\mu\text{g/mL}$ 、SIM

6. まとめ

- ・捕集剤に球状活性炭、脱着溶媒に二硫化炭素を用いた脱着率は良好であった。
- ・4時間の通気試験と7日間の保存安定性試験ともにほぼ良好な結果であった。
- ・キャピラリーカラムにVF-WAXを用いることにより、他のVOC成分との良好な分離が得られた。
- ・本分析法により、1L採気時にTWA7.16mg/m³のおよそ1/600である0.011 mg/m³からTWAの約94倍の675mg/m³、24L採気時にTWAの1/14,000である0.00048 mg/m³からTWAの約4倍の28 mg/m³までの分析が可能である。
- ・高濃度な試料においては、試料を希釈して測定するか、スプリット比を変更して検量線標準液と試料を測定する。

7. 参考文献

1. MSDS (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト: 厚生労働省
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods No.1459, (1994)

(別紙①)

アクリル酸メチル標準測定分析法

構造式: <chem>CH2=CHCOOCH3</chem>	分子量: 86.09	CAS No. 96-33-3
許容濃度等: 日本産業衛生学会 (2005) 2ppm(7mg/m ³) ACGIH(2005) 2ppm(7.16mg/m ³)	物性等 比重: 0.9535 BP: 80.5℃ VP: 9.1kPa (20℃)	
別名: 2-プロペン酸メチル	分 析	
サンプリング サンプラー: 球状活性炭管 (カステック No.258) 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 24L) 保存性: 冷蔵 (4℃) 7 日間以内に抽出すること ブランク: 検出せず	分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着: 二硫化炭素 2mL (ガラス管は 1 層目に合わせて脱着) 30min 静置 (気泡発生、時々振とう) 1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器: Varian 450GC/320MS <GC 部> カラム: VF-WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5μm×長さ 60m 注入口温度 250℃ インターフェイス温度 250℃ 昇温: 40℃(5min)→10℃/min→100℃→20℃/min→250℃(10min) 注入法: スプリット 1:1 (高濃度試料では 50:1 まで変更) キャリアガス: He 1.0mL/min <MS 部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数(m/z) アクリル酸メチル: 定量イオン 55 確認イオン 58 測定サイクル: 0.58s/cycle 検量線: 絶対検量線法 0μg/mL 0.00954μg/mL 0.0381μg/mL 0.0954μg/mL 0.381μg/mL 0.954μg/mL 3.81μg/mL 9.54μg/mL (さらに高濃度の場合) (38.1μg/mL) (95.4μg/mL) (381μg/mL) 分析時のリテンションタイム 対象物質: 約 7min	
精 度 脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 0.019μg 40μg 675μg 平均脱着率 95% 捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min×10min, 60min, 240min 添加量 0.019μg 40μg 675μg 平均回収率 96% 検出下限(3σ) 0.0017μg/mL 定量下限(10σ) 0.057μg/mL 定量下限 (気中濃度) 0.0032ppm(v/v) (採気量を 1L として) 0.00013ppm(v/v) (採取気量を 24L として)		

妨害: 特になし

参考: NIOSH Manual of Analytical Methods No.1459

作成日 平成 26 年 2 月 27 日