

メタクリル酸 *n*-ブチル

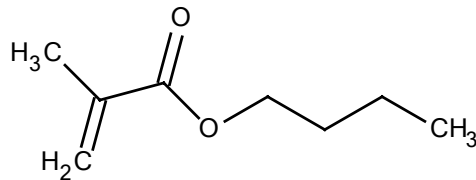
Butylmethacrylate

IUPAC名：butyl 2-methylprop-2-enoate

別名：*n*-ブチルメタクリレート、ブチル-2-メチルアクリレート、
メタクリルサン-*N*-ブチル、メチルブチルアクリレート

n-Butylmethacrylate, Butyl-2-methylacrylate, Methacrylic acid-*N*-butyl, 2-Methylbutylacrylate

【対象物質の構造】



CAS 番号：97-88-1

分子式：C₈H₁₄O₂

【物理化学的性状】

[分子量]	142.20 ¹⁾
[モノアイソトピック質量]	142.0990
[沸点]	160°C ²⁾
[融点]	-60°C ¹⁾
[比重]	0.8936 (20°C) ²⁾
[蒸気圧]	6.53 kPa (20°C) ³⁾
[溶解性]	水：285 mg/L (20°C) ³⁾
[log P _{ow}]	2.88 (計算値) ²⁾

【毒性、用途】

- [毒性]
- ラット (吸入) LC₅₀：4910ppm (4 時間)⁴⁾
 - ラット (経口) LC₅₀：16000 ~ 22600 mg/kg⁴⁾

[用途]

塗料用樹脂原料として主にアクリル樹脂の原料，感光性樹脂・接着剤・繊維処理剤・紙加工剤・潤滑油添加剤・金属表面処理剤・MBS (メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン)・樹脂改質剤等の原料，化粧品原料⁵⁾，可撓性樹脂・紙コーティング材⁶⁾

出典:

- 1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
- 2) Lide, D.R, (ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- 3) Philip H. Howard, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals
- 4) 有害性評価書/初期リスク評価書
- 5) N I T E 初期リスク評価書
- 6) 化学工業日報社

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料に塩化ナトリウムと内標準物質を添加し、ヘッドスペース - GC/MS - SIM 法で定量する。

(2) 試薬及び器具

【試薬】

メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	: 関東化学製 特級 (>98.0%)
<i>p</i> -プロモフルオロベンゼン標準液	: 和光純薬工業製 (1 mg/mL メタノール溶液)
水	: 市販天然水 (注 1)
ヘキサン、アセトン	: 残留農薬試験用 (5000 倍濃縮又はその同等品)
メタノール	: トリハロメタン測定用
塩化ナトリウム	: 特級試薬

【器具】

マイクロシリンジ、バイアルピン、バイアル用栓、アルミニウムキャップ、アルミニウムキャップ締め器

10 mL ホールピペット、20 mL 全量フラスコ (ガラス器具については、対象物質を含まない洗剤で洗浄後、水ですすぎ乾燥する。さらにアセトン、ヘキサン、メタノールで洗浄し乾燥する。)

【標準液の調製】

〔標準原液〕

対象物質 20.0 mg を 20 mL メスフラスコに量り取り、メタノールを加えて定容とし、1000 µg/mL の標準原液を調製する。

〔内標準液〕

1000 µg/mL の市販標準液をメタノールで希釈し、10.0 µg/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

1000 µg/mL の標準原液をメタノールで希釈し、対象物質の濃度が0.200～10.0 µg/mL になるように検量線用標準液を調製する。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って250 mLのねじロビンに採水し、試料搬入後はすみやかに分析する(注2)。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料10.0 mLを、あらかじめ塩化ナトリウム4 gを入れたヘッドスペース用バイアルビンに、ホールピペットを用いて泡立えないように分取し、ただちに密栓する。これにメタノール及び内標準液をそれぞれ1 µL添加して充分混合したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

機種	: GC: HP5890、MS: HP5972
カラム	: DB-VRX (長さ 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 1.80 µm)
カラム温度	: 50°C (5min)–10°C/min–240°C (3 min)
注入口温度	: 200°C
注入法	: スプリット (1:2)
カラム流量	: 6.6 mL/min (1 min)–35 mL/min–1 mL/min (Constant flow)
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 165°C
モニターイオン	: メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル : 69.1、87.1 (確認用) <i>p</i> -プロモフルオロベンゼン : 176.0

〔ヘッドスペース条件〕

機種	: HP7694
加熱温度	: 60°C
加熱時間	: 30 min
トランスファーライン温度	: 200°C
ニードル温度	: 200°C
注入時間	: 1.0 min
ループ充填時間	: 0.01 min
ループ平衡時間等	: 0.05 min
加圧時間	: 0.50 min

〔検量線〕

【試料の前処理及び試験液の調製】と同様に精製水 10 mL を、あらかじめ塩化ナトリウム 4 g を入れたヘッドスペース用バイアルビンに入れ、〔検量線用標準液〕において調製した検量線用標準液を 1 μ L 添加する。さらに内標準液をそれぞれ 1 μ L 添加して充分混合したものをヘッドスペース - GC/MS 法で測定する。対象物質と内標準物質とのピーク面積比を求め、検量線を作成する。

〔定量〕

ヘッドスペースサンプラーにより試料を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質とのピーク面積比より試験液中の対象物質と内標準物質との濃度比を求める。

〔濃度の算出〕

$$\text{濃度 (}\mu\text{g/L)} = \frac{\text{濃度比} \times \text{添加した内標準物質の量 (}\mu\text{g)}}{\text{試料量 (L)}}$$

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本測定方法の検討に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 3)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (μ g/L)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μ g/L)
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	0.0075	10.0	10	0.0075

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 4)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	10.0	10	0.012	0.030

注 解

- (注 1) 本測定では、ミネラルウォーター (南アルプスの天然水) を使用した。3 回蒸留水を使用してもブランクは、検出されなかった。
- (注 2) 試料搬入後すみやかに分析できない場合は、【試料の前処理及び試験液の調製】に従い、水質試料 10 mL を、あらかじめ塩化ナトリウム 4 g を入れたヘッドスペース用バイアルビンに、ホールピペットを用いて泡立てないように分取し、ただちに密栓を行い冷暗所 (4°C 程度) に保存して、遅くとも 1 週間以内に分析を行うこと (内標準物質については、測定の直前に添加すること)。

(注3) IDLは、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って、表3のとおり算出した。

表3 IDLの算出結果

物質名	メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル
試料量 (L)	0.0100
標準添加量 (ng)	0.200
試料換算濃度 (μg/L)	0.0200
最終液量 (L)	0.010
結果 1 (μg/L)	0.0170
結果 2 (μg/L)	0.0188
結果 3 (μg/L)	0.0177
結果 4 (μg/L)	0.0190
結果 5 (μg/L)	0.0222
結果 6 (μg/L)	0.0217
結果 7 (μg/L)	0.0194
平均値 (μg/L)	0.01940
標準偏差 (μg/L)	0.00193
IDL (μg/L)*	0.0075
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.0075
S/N 比	10
CV (%)	9.9

$$*IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

アバUNDANCE

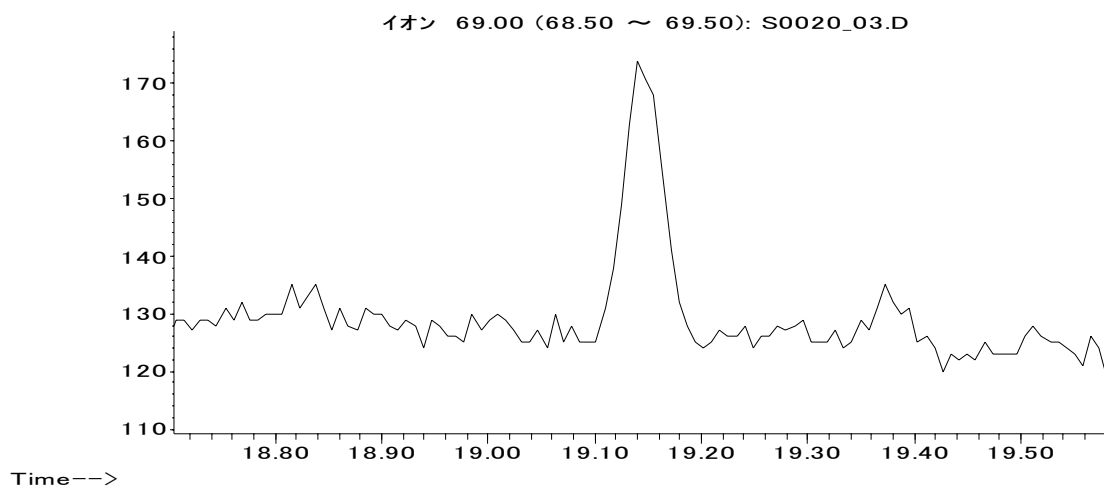


図1 IDL算出用試料のクロマトグラム

(注4) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル
試料	海水
試料量 (L)	0.0100
標準添加量 (ng)	0.400
試料換算濃度 (µg/L)	0.0400
最終液量 (L)	0.010
注入液濃度 (µg/L)	0.0400
操作ブランク平均 (µg/L) ^{*1}	<0.012
無添加平均 (µg/L) ^{*2}	<0.012
結果 1 (µg/L)	0.0370
結果 2 (µg/L)	0.0354
結果 3 (µg/L)	0.0407
結果 4 (µg/L)	0.0395
結果 5 (µg/L)	0.0326
結果 6 (µg/L)	0.0404
結果 7 (µg/L)	0.0362
平均値 (µg/L)	0.03741
標準偏差 (µg/L)	0.00296
MDL (µg/L) ^{*3}	0.012
MQL (µg/L) ^{*4}	0.030
S/N 比	16
CV (%)	7.9

*1: 操作ブランク平均: 精製水を用いて、試料と同様の測定を行った平均値 (n=3)

*2: 無添加平均: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n=3)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

アバundance

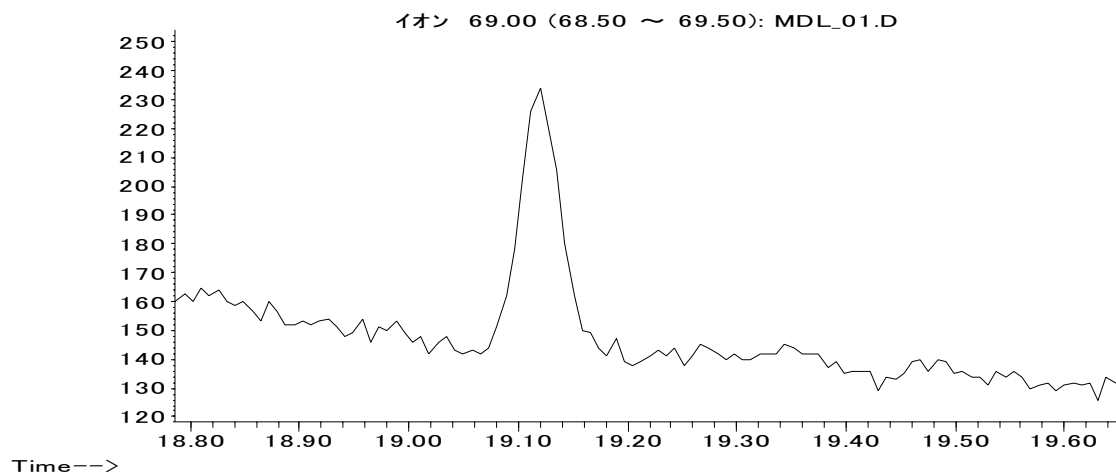


図2 MDL 算出用試料のクロマトグラム

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

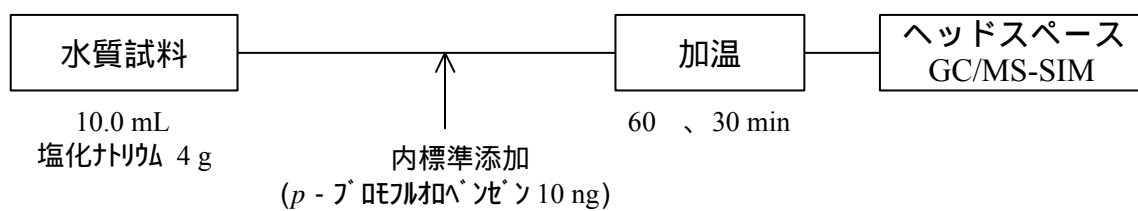
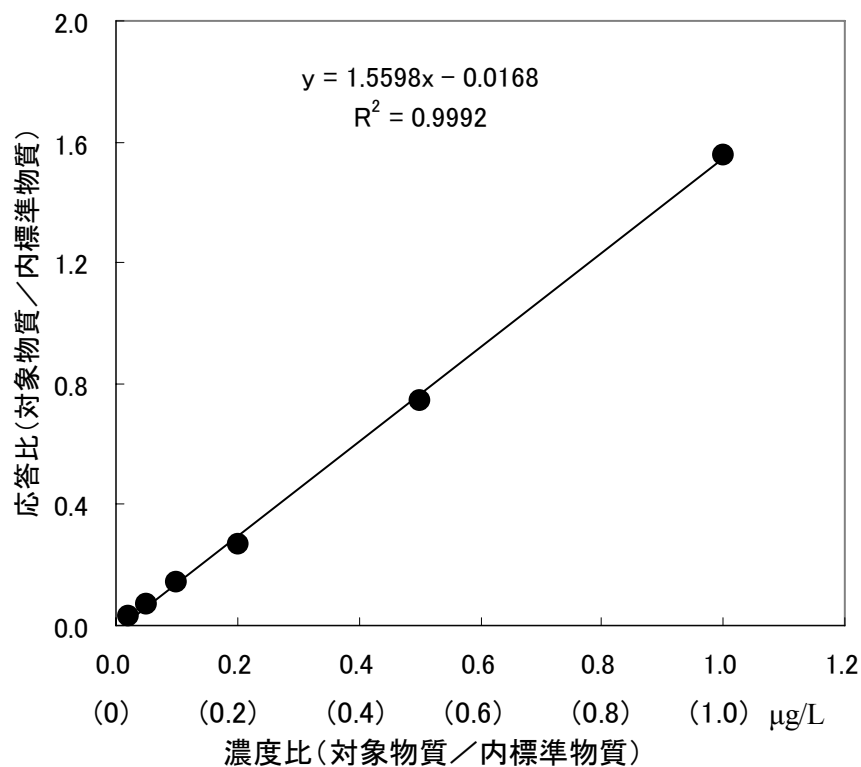


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕



(括弧内の数値は標準物質濃度。内標準物質濃度は1.00 μg/L)

図4 メタクリル酸 *n*-ブチルの検量線 (内標準物質 1.00 μg/L)
(対象物質濃度範囲 0.020 ~ 1.00 μg/L)

表5 検量線作成用データ

標準試料濃度 (単位:μg/L) (C _s)	測定 回数	調査物質(A _s)		内標準物質(A _{is}) 【 <i>p</i> -プロモフルオロ ベンゼン】 (<i>m/z</i> =176.0)*	応答比 (A _s /A _{is})	相対感度係数 (RRF) (C _s /C _s)*(A _s /A _{is})
		【メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル】 (<i>m/z</i> =69.1)				
0.0200	2	1392		43808	0.032	1.589
0.0500	2	2847		41125	0.069	1.385
0.100	2	5018		35392	0.142	1.418
0.200	2	9145		33531	0.273	1.364
0.500	2	19101		25805	0.740	1.480
1.00	2	33339		21437	1.555	1.555
相対感度係数の相対標準偏差						6.3

*内標準物質濃度：1.00 μg/L (C_{is}) 濃度は、試料中の濃度である。

〔標準物質のマスペクトル〕

対象物質と内標準物質のマスペクトルを図5、6 に示す。

アバundance

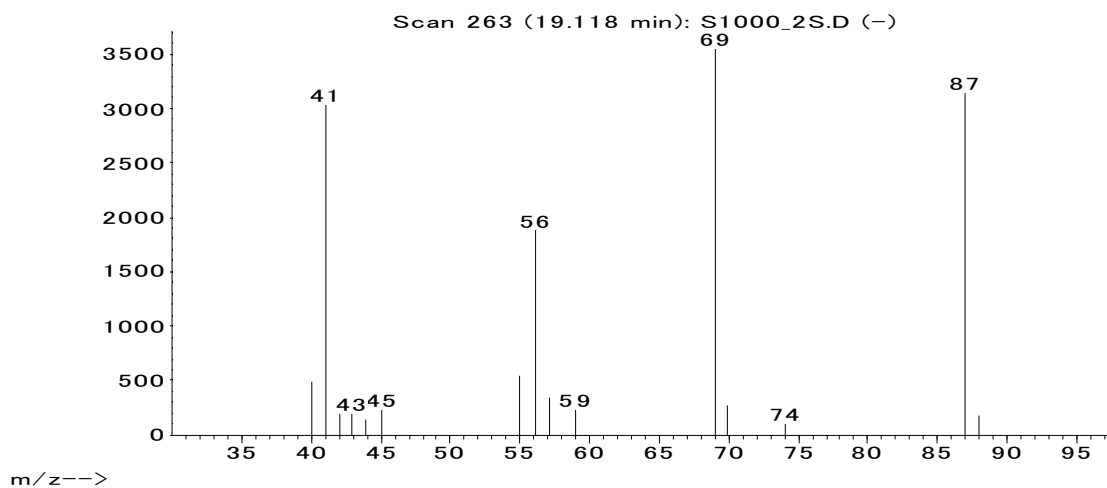


図5 メタクリル酸 *n*-ブチルのマスペクトル

アバundance

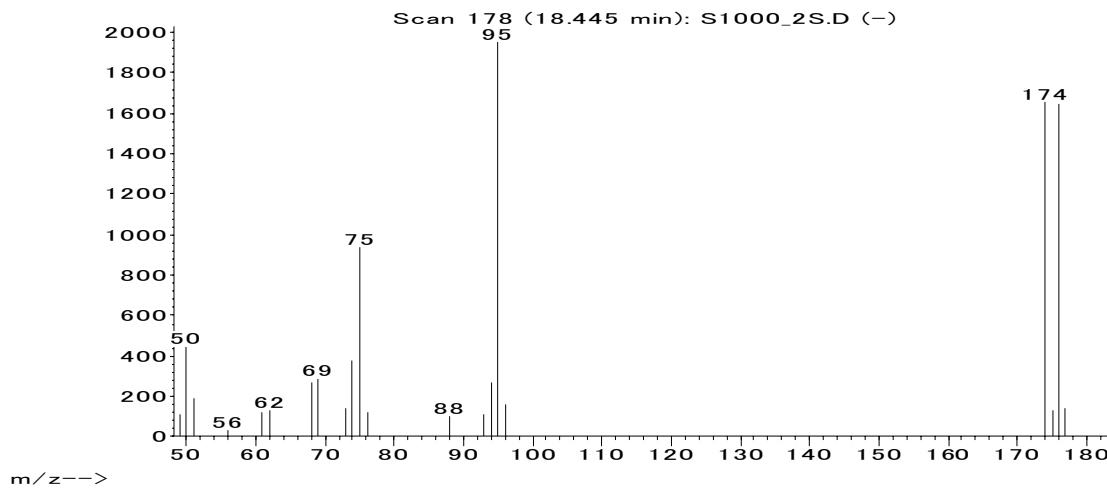


図6 *p*-プロモフルオロベンゼンのマスペクトル

〔操作ブランク試験〕

精製水を用いて操作ブランクの検討を行った。その結果、対象物質はMDL 以下であった。

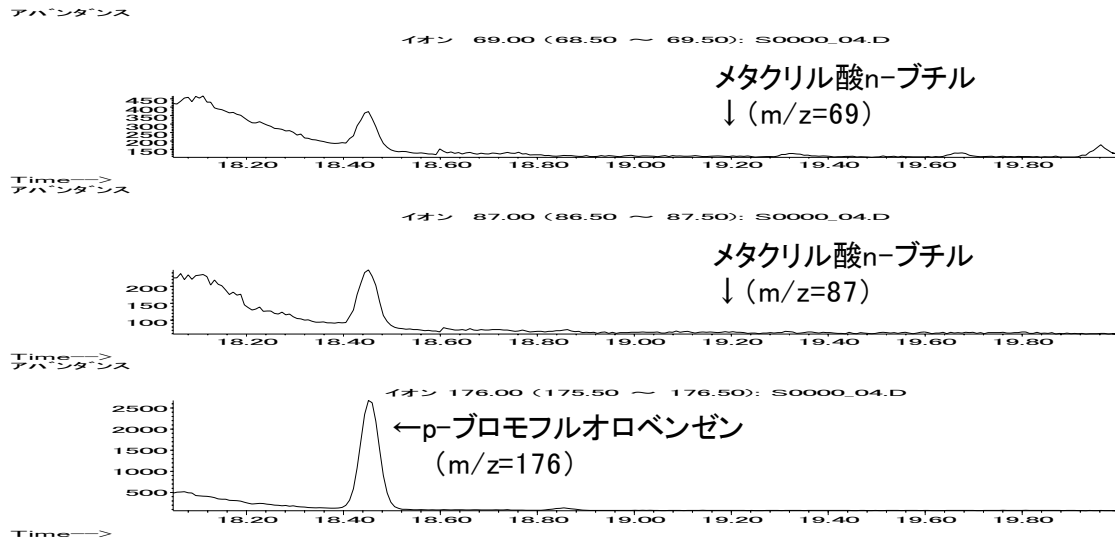


図7 操作ブランクのSIM クロマトグラム

〔添加回収試験〕

河川水(金沢川、C 類型)、海水(四日市港、C 類型)への添加回収試験結果を表6 示す。

表6 添加回収試験結果

試料	試料水 (L)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 (ng/L)	添加回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	0.0100	無添加	3	<12		
		3.00	3	2.9	96	-
河川水	0.0100	無添加	3	<12		
		3.00	8	2.9	97	6.9
海水	0.0100	無添加	3	<12		
		3.00	6	2.7	89	6.5

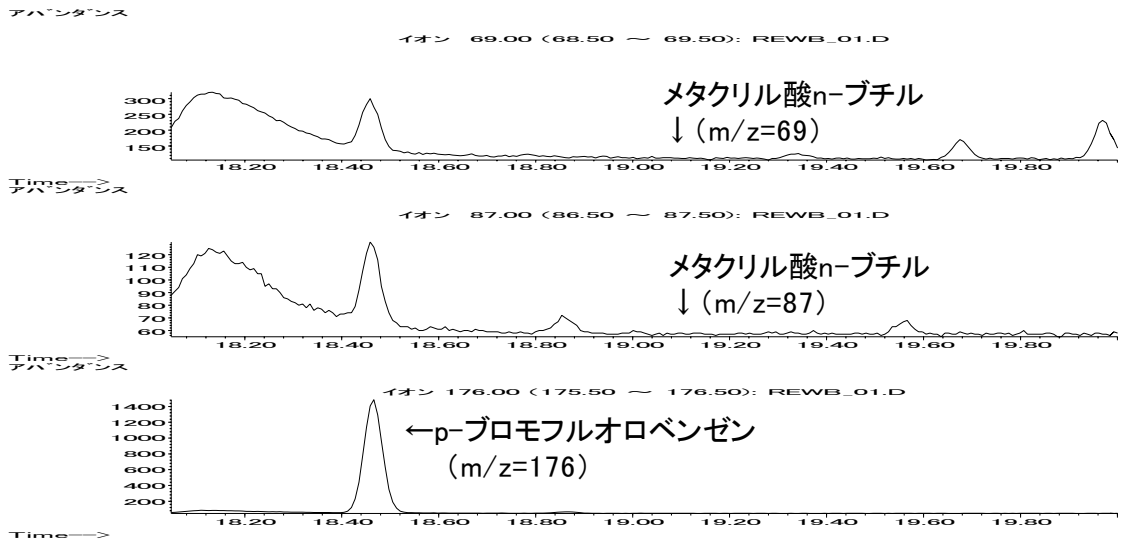


図8-1 河川水(金沢川)のSIMクロマトグラム

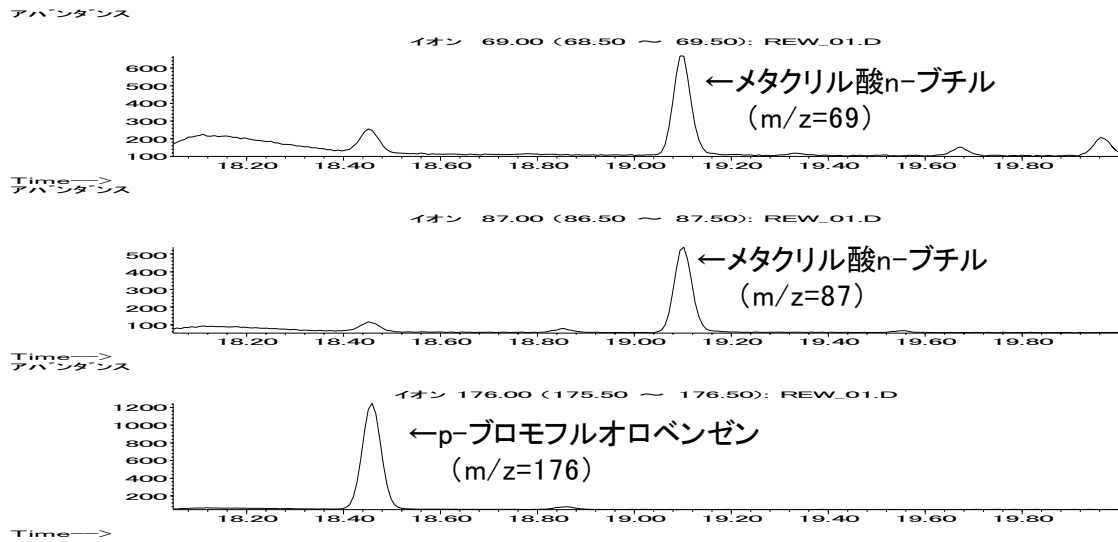


図8-2 河川水添加回収試験試料(金沢川)のSIMクロマトグラム

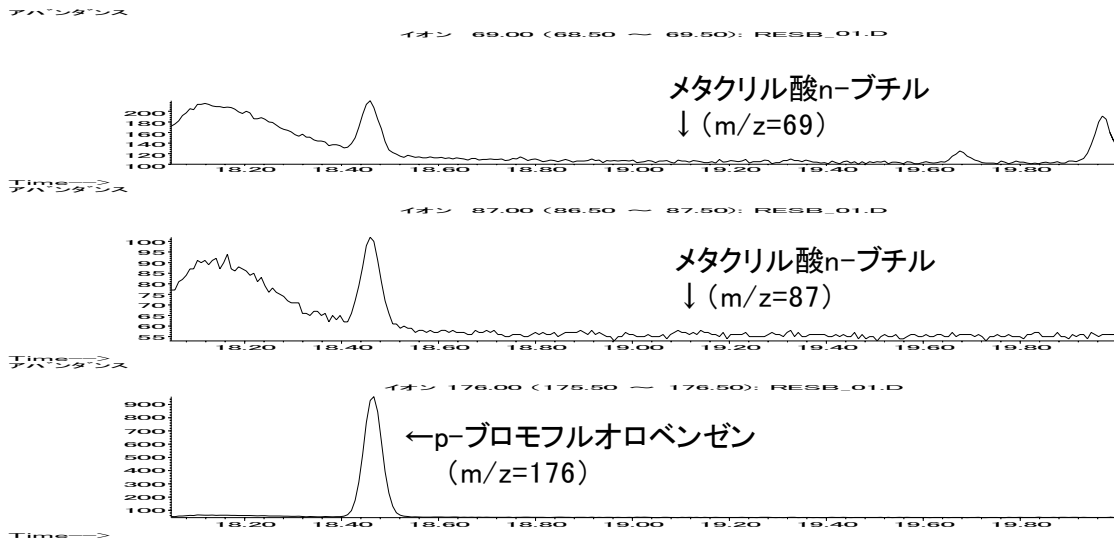


図 8-3 海水（四日市港）のSIM クロマトグラム

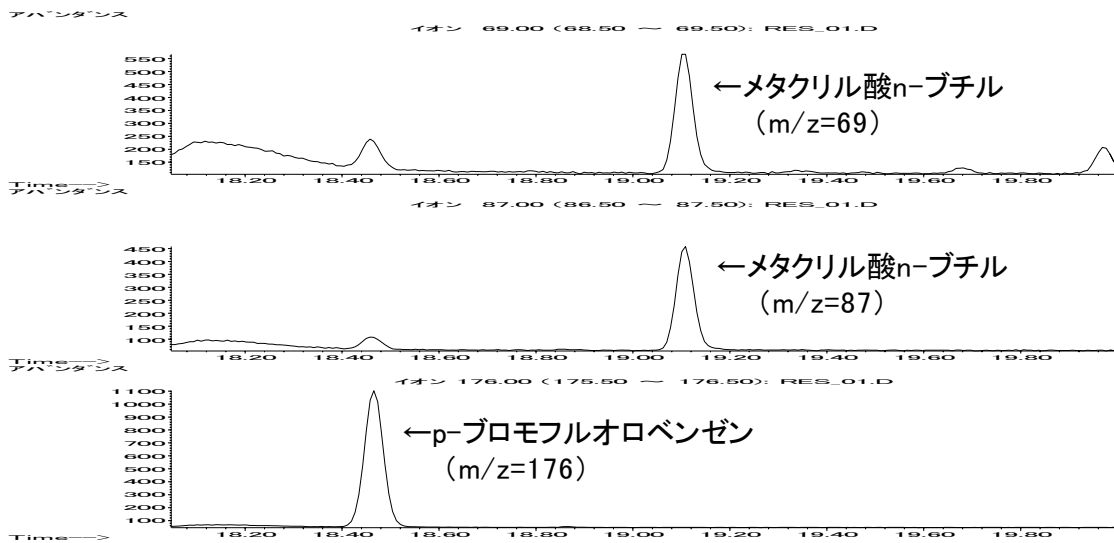


図 8-4 海水添加回収試験試料（四日市港）のSIM クロマトグラム

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表7に示す。

表7 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	直後の残存率 (%)	7日後の残存率 (%)	
				暗所	明所
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	5	0.300	100	43	-
	7	0.300	88	29	38
	9	0.300	111	38	-

〔試料の保存性試験〕

水質試料（河川水及び海水）に標準液を添加し、試料と同じ状態で冷暗所に7日間保存を行った。その試験結果を表8に示す。

表8 保存性試験結果

試料名	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	残存率 (%)
		7日間
河川水	0.100	65
海水	0.100	75

〔塩化ナトリウム溶液濃度の検討〕

精製水に塩化ナトリウムを添加して0~30%（重量濃度）塩化ナトリウム溶液の調製を行い、15 mLをバイアルビンに分取した後、対象物質（5.00 ng）と内標準（10.0 ng）を添加して測定を行った。両物質の面積値は塩化ナトリウム濃度が高くなるに従って大きくなったが、面積比はあまり変化しなかった。

以上の結果を踏まえ、測定では水質試料10 mLに塩化ナトリウムを4 g添加することにした。

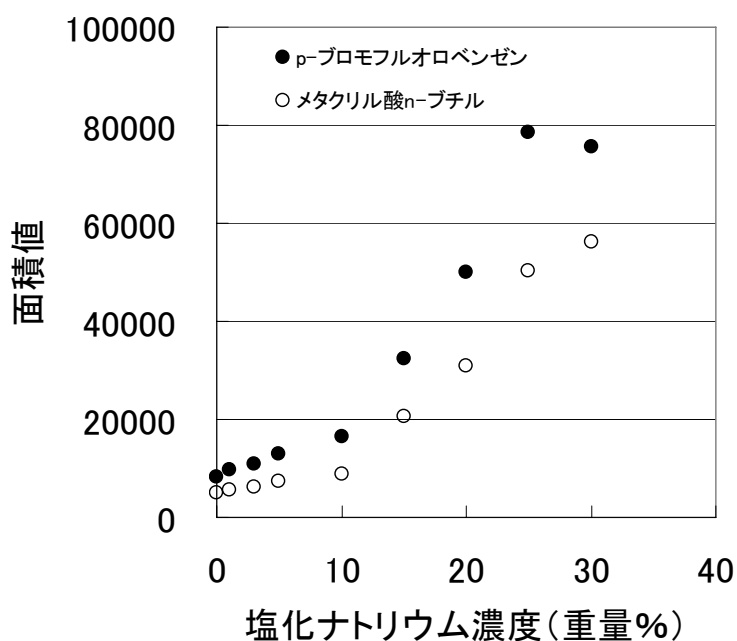


図9 塩化ナトリウム濃度と対象物質、内標準物質の面積値の関係

表9 塩化ナトリウム濃度と対象物質、内標準物質の面積値 (n=2)

塩化ナトリウム濃度	p-プロモフルオロベンゼン	メタクリル酸 n-ブチル	面積比
0	8159	5105	0.626
1	9757	5523	0.566
3	10991	6257	0.569
5	12938	7407	0.572
10	16576	8936	0.539
15	32438	20475	0.631
20	49860	30990	0.622
25	78438	50152	0.639
30	75725	56291	0.743

(塩化ナトリウム濃度：重量パーセント濃度)

【評価】

本法により、水質試料中の 12 ng/L 以上のメタクリル酸 n-ブチルを検出可能である。

なお、本法を環境水に適用したが、河川水（金沢川等三重県内 4 河川）及び海水からは検出されなかった。

【参考文献】

環境庁水質保全局水質規制課：「新しい排水基準とその分析」、環境化学研究会(1994)
環境省環境保健部環境安全課：化学物質ファクトシート
国立環境研究所：「EnvMethod 環境測定法データベース」(<http://db-out3.nies.go.jp/emdb/>)

【担当者連絡先】

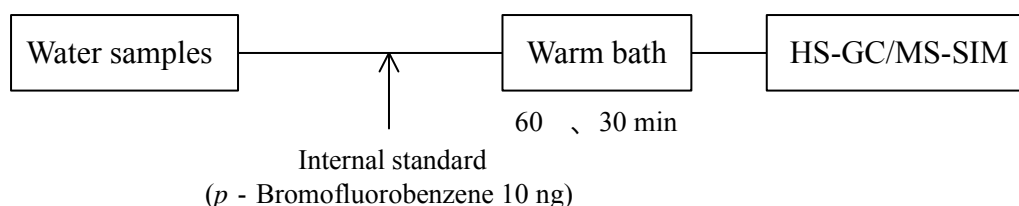
所属先名称：三重県保健環境研究所
所属先住所：〒512-1211 三重県四日市市桜町 3684-11
TEL：059-329-2925 FAX：059-329-2924
担当者名：佐来栄治
E-mail：saraie00@pref.mie.jp

Butylmethacrlate

An analytical method has been developed for the determination of butylmethacrlate in water samples by the combination of automated headspace sampler and gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring (HS-GC/MS-SIM).

A 10 mL water sample is carefully poured into a HS-glass vial containing 4 g of NaCl. This vial is closed tightly with a cap and *p*-bromofluorobenzene is added in the HS-glass vial. Butylmethacrlate in the sample is measured by HS-GC/MS-SIM.

The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) of butylmethacrlate are 12 ng/L and 30 ng/L, respectively. The average recovery ($n = 6$) of butylmethacrlate in seawater was 89 %, and the relative standard deviation was 6.5%.



物質名	分析法フローチャート	備考
メタクリル酸 <i>n</i> -ブチル IUPAC名 : butyl 2-methylprop-2-enoate	<p>【水質】</p> <pre> graph LR A[水質試料] --> B[加温] B --> C[ヘッドスペース GC/MS-SIM] D["内標準添加 (p-ブチルベンゼン 10 ng)"] --> A </pre> <p>60、30 min</p>	分析原理 : ヘッドスペース GC/MS-SIM 検出下限値 : 【水質】 (ng/L) 12 分析条件 : 機器 GC : HP5890、 MS : HP5972 HS : HP7694 カラム DB-VRX 60 m × 0.32 mm, 1.8 μm