

GC-MS を用いた作業環境中の 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA) の分析

3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA) は、主にウレタン樹脂の硬化剤として製造業や建設業で使用されています。MOCA は、特定化学物質障害予防規則の特定第二類物質および特別管理物質に指定されており、製造および取り扱い作業場には作業環境測定 (管理濃度は 0.005 mg/m³) の実施が義務付けられています。

「作業環境測定基準等の一部を改正する告示」 (厚生労働省告示第十八号) が告示され、試料採取方法は「固体捕集方法」に、分析方法は「ガスクロマトグラフ分析方法」に改正され、2020 年 4 月 1 日より施行および適用されました。

本報では、参考文献を参考にして中央労働災害防止協会が開発された新規測定法 (JISHA 法) を用いて、作業環境中の MOCA の分析について検討を行いました。

T. Kondo

■ 分析条件

表 1 に装置システムおよび GC-MS の分析条件を示します。

表 1 装置システムおよび GC-MS の分析条件

GC-MS	: GCMS-QP™2020 NX
分析カラム	: SH Rxi™-1HT (15 m×0.25 mm I.D., 0.10 μm) コード No., 227-36087-01、島津製作所
ガラスインサート	: Topaz ライナー、 シングルゲースネックライナー、ウール付 コード No., 23336, RESTEK
GC	
気化室温度	: 280 °C
注入モード	: スプリットレス
サンプリング時間	: 1 min
キャリアガス	: ヘリウム
制御モード	: 線速度一定 (60.4 cm/s)
パージ流量	: 5.0 mL/min
カラムオープン温度	: 100 °C (1 min) → (20 °C/min) → →300 °C (3 min)
試料注入量	: 1 μL
MS	
イオン源温度	: 230 °C
インターフェイス温度	: 300 °C
測定モード	: スキャン
イベント時間	: 0.2 秒
質量範囲 (m/z)	: 40-700
測定モード	: SIM
イベント時間	: 0.2 秒
モニターイオン (m/z)	: DCB-TFA 409, 444, 446 MOCA-TFA 423, 458, 460

■ 標準試料の調製

MOCA 標準原液 (5000 μg/mL) は、MOCA 和光一級 (Cat. No. 136-11082、富士フイルム和光純薬) をメタノールに溶解して調製しました。内部標準 (IS) 添加トルエンは、3,3-ジクロロベンジジン (DCB) 溶液 (2000 μg/mL メタノール溶液、Cat. No. 48029, Supelco) を、10 μg/L となるようにトルエンで希釈しました。MOCA 標準原液を IS 添加トルエンで希釈し、5 μg/mL MOCA 標準液を調製し、さらにこれを IS 添加トルエンで段階希釈し、0.5、2、5、20、50 μg/L の検量線作成用標準液を調製しました。各標準液 1 mL に対して N-メチルピス (トリフルオロアセトアミド) (MBTFA) を 20 μL 添加し、混和して 30 分間静置して TFA 誘導体化を行いました。

■ 標準試料の分析

図 1 に、1 μg/mL 標準試料のスキャンモード測定によるトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC クロマトグラム) と DCB-TFA および MOCA-TFA のマススペクトルを示します。

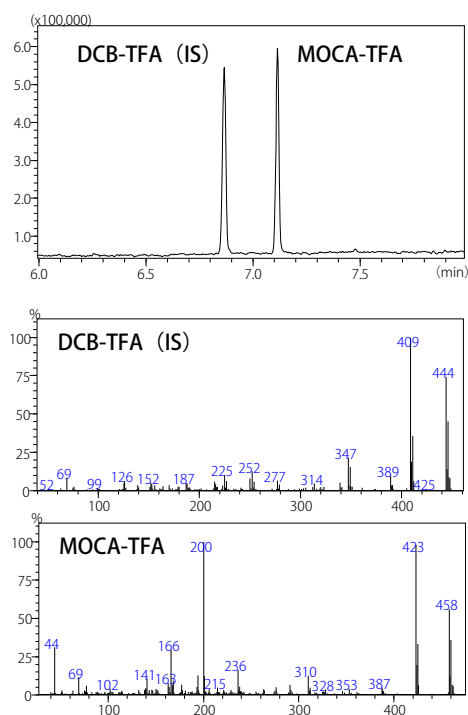


図 1 1 μg/mL 標準試料の TIC クロマトグラムおよびマススペクトル

次に、SIMモード測定による、MOCAの検量線(図2)および0.5 µg/L標準試料(管理濃度:Eの1/50相当)のSIMクロマトグラム(図3)を示します。検量線の相関係数(R)は0.9997以上となり、良好な直線性が得られました。

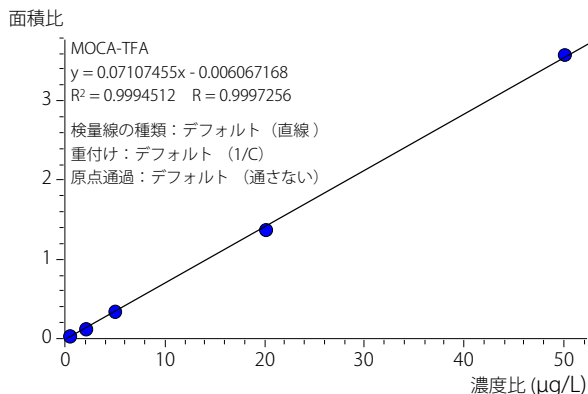


図2 検量線 (内部標準法)

0.5 µg/L標準試料について、5回測定した繰り返し分析(同一バイアルから)の結果を表2に示します。相対標準偏差(% RSD)が1.5%程度と良好な結果が得られました。

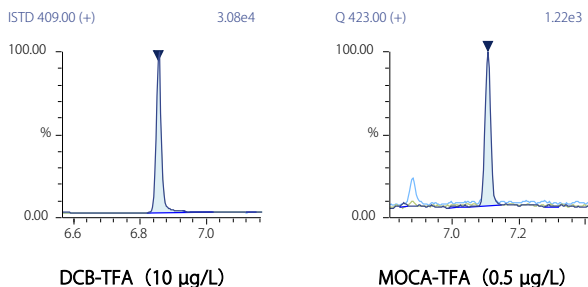


図3 0.5 µg/L標準試料のSIMクロマトグラム

表2 0.5 µg/L標準試料の繰り返し分析結果

化合物名	(濃度単位: µg/L)					平均	SD	% RSD
	1	2	3	4	5			
MOCA-TFA	0.517	0.514	0.510	0.500	0.501	0.508	0.008	1.5 %

■ 添加回収試験

硫酸含浸フィルターに捕集したMOCA硫酸塩をアルカリ水溶液で遊離させてからGC-MS測定までの分析操作フローを図4に示します。アルカリ水溶液にMOCA 1 ngおよび40 ngを添加した3試料(A、B、C)をそれぞれ調製し、これらを前処理し、回収率を求めた結果を表3に示します。操作ブランクにおいてMOCAは検出されませんでした。MOCA 1 ng添加試料(最終溶液濃度0.5 ng/mL)およびMOCA 40 ng添加試料(最終溶液濃度20 ng/mL)の回収率は、95~110%の範囲でした。また、再現性については、% RSDが0.12~2.5%の範囲でした。

GCMS-QPは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。RxiおよびTopazは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

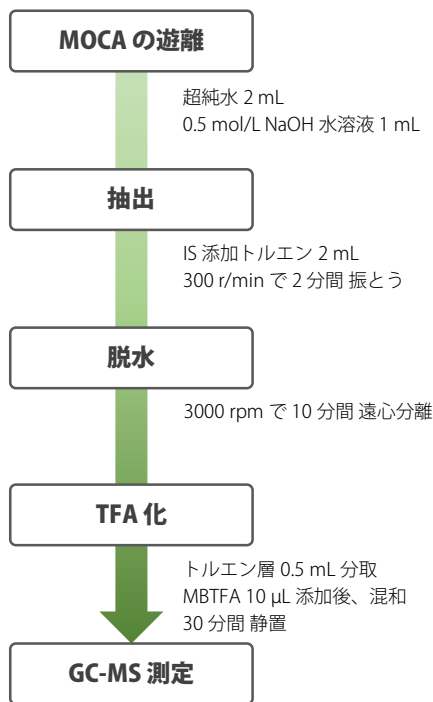


図4 分析操作フロー

表3 添加回収率試験結果

添加濃度	(濃度単位: µg/L)						
	A	B	C	平均	SD	% RSD	回収率
0.5 ng/mL	0.546	0.565	0.538	0.550	0.014	2.5 %	110 %
20 ng/mL	18.982	19.026	18.999	19.002	0.022	0.12 %	95 %

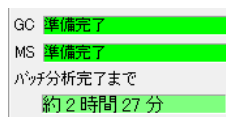


図5 連続分析におけるタイムマネジメント (溶媒 + 検量線作成用 STD 5 試料 + 溶媒の連続分析に要する時間)

■ 結論

JISHA法を用いて作業環境中のMOCAの分析について検討を行いました。検討の結果、管理濃度(E)の1/50から2倍までの範囲で、検量線の直線性、標準添加試料の回収率及び再現性において良好な結果が得られました。

また、連続分析に要する時間がリアルタイムで表示されるため(図5)、先に検量線作成用STDのバッチ分析を開始し、この間にサンプルの前処理を行うなど、本分析を効率よく行うことができました。

<参考文献>
作業環境中 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA) の新規測定法の開発
石井 健太、西野入 修、竹内 靖人、海福 雄一郎、山本 忍、宮内 博幸、圓藤 吟史