

## 使用 GC-MS 分析工作环境中 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA)

3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA) 主要作为聚氨酯树脂的固化剂用于制造业和建筑业。MOCA 被指定为特定化学物质危险预防规则的特定第二类物质和特别管理物质，在制造以及使用现场，必须进行工作环境检测（管理浓度为 0.005 mg/m<sup>3</sup>）。

《关于部分修订工作环境检测标准等的告示》（厚生劳动省告示第十八号）公布，采样方法修订为“固体捕集方法”，分析方法修订为“气相色谱仪分析方法”，并于 2020 年 4 月 1 日施行和应用。

本文以文献为参考，使用中央劳动灾害防止协会开发的新检测方法（JISHA 法），研讨了工作环境中的 MOCA 分析问题。

T. Kondo

### ■ 分析条件

表 1 所示为装置系统及 GC-MS 的分析条件。

表 1 装置系统及 GC-MS 的分析条件

GC-MS	: GCMS-QP™ 2020 NX
分析柱	: SH Rxi™-1HT (15 m×0.25 mm I.D., 0.10 μm) 代码 No., 227-36087-01、岛津制作所
玻璃衬管	: Topaz 衬管 单鹅颈衬管、带玻璃毛、代码 No., 23336, RESTEK
<b>GC</b>	
气化室温度	: 280°C
进样模式	: 不分流
进样时间	: 1 min
载气	: 氦气
控制模式	: 恒线速度 (60.4 cm/s)
吹扫气流量	: 5.0 mL/min
柱温箱温度程序	: 100 °C (1 min) → (20 °C/min) → → 300 °C (3 min)
进样量	: 1 μL
<b>MS</b>	
离子源温度	: 230 °C
接口温度	: 300 °C
检测模式	: Scan
采样间隔	: 0.2 秒
扫描范围 (m/z)	: 40 - 270
检测模式	: SIM
采样间隔	: 0.2 秒
监控离子 (m/z)	: DCB-TFA   409, 444, 446 MOCA-TFA   423, 458, 460

### ■ 标准品的制备

将 MOCA 和光一级 (Cat.No.136-11082、富士胶片和光纯药) 溶解到甲醇中，制备了 MOCA 标准储备液 (5000 μg/mL)。内标 (IS) 为 3,3'-二氯联苯胺 (DCB) 溶液 (2000 μg/mL 甲醇溶液、Cat.No.48029, Supelco)，用甲苯逐级稀释到 10 μg/L。用添加了 IS 的甲苯稀释 MOCA 标准原液，制备 5 μg/mL MOCA 标准溶液，进一步用添加了 IS 的甲苯对其进行逐级稀释，制备 0.5、2、5、20、50 μg/L 的标准曲线用溶液。在各标准溶液 1 mL 中添加 N-甲基双 (三氟乙酰胺) (MBTFA) 20 μL，混合后静置 30 分钟，进行 TFA 衍生化。

### ■ 标准样品的分析

图 1 所示为 1 μg/mL 标准样品在扫描模式下检测的总离子流图 (TIC 色谱图) 和 DCB-TFA 及 MOCA-TFA 的质谱。

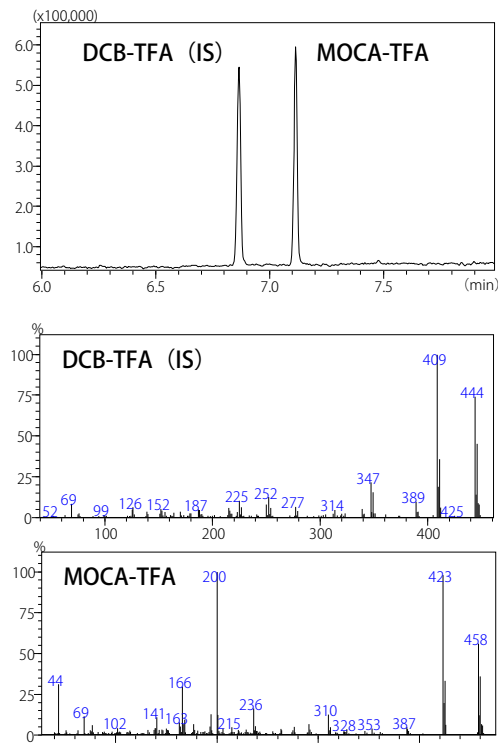


图 1 1 μg/mL 标准品的 TIC 图及质谱图

通过 SIM 模式检测的 MOCA 的标准曲线 (图 2), 以及 0.5 μg/L 标准品 (管理浓度: 相当于 E 的 1/50) 的 SIM 色谱图如图 3 所示。标准曲线的相关系数 (R) 为 0.9997, 线性关系良好。

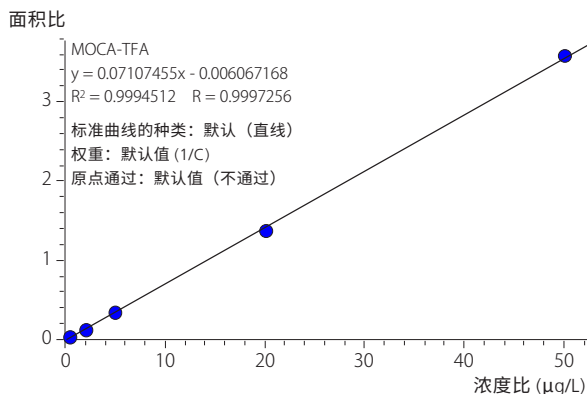
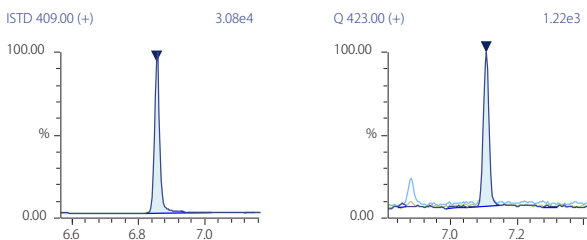


图 2 标准曲线 (内标法)

对 0.5 μg/L 标准样品检测 5 次 (同一样品瓶) 的重现性结果如表 2 所示。相对标准偏差 (%RSD) 为 1.5%, 重复性结果良好。



DCB-TFA (10 μg/L)

MOCA-TFA (0.5 μg/L)

图 3 0.5 μg/L 标准品的 SIM 色谱图

表 2 0.5 μg/L 标准品的重复性结果

化合物名称	(浓度单位: μg/L)						SD	%RSD
	1	2	3	4	5	平均		
MOCA-TFA	0.517	0.514	0.510	0.500	0.501	0.508	0.008	15%

## 加标回收试验

图 4 所示为使用碱性水溶液释放在硫酸浸渍过滤器中收集的硫酸 MOCA 后, 进行 GC-MS 检测的分析操作流程。分别制备在碱溶液中添加 MOCA 1 ng 及 40 ng 的 3 个样品 (A、B、C), 对其进行预处理后, 回收率的计算结果如表 3 所示。在空白样品中, 未检测出 MOCA。添加 MOCA 1 ng 的样品 (最终溶液浓度 0.5 ng/mL) 及添加 MOCA 40 ng 的样品 (最终溶液浓度 20 ng/mL) 的回收率为 95 ~ 110%, 重现性的 %RSD 范围为 0.12 - 2.5%。



图 4 分析操作流程

表 3 加标回收率试验结果

添加浓度	(浓度单位: μg/L)						回收率
	A	B	C	平均	SD	%RSD	
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%

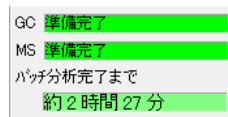


图 5 连续分析中的时间管理

(溶剂 + 绘制标准曲线用 STD 5 样品 + 溶剂的连续分析所需时间)

## 结论

本文研究了使用 JISHA 法分析工作环境中的 MOCA。研究结果表明, 在管理浓度 (E) 的 1/50 至 2 倍的范围内, 标准曲线的线性、加标样品回收率以及重现性均获得了理想的结果。

另外, 由于可实时显示连续分析所需的时间 (图 5), 可预先进行标准曲线的采集并用 STD 的批处理分析, 同时进行样品的预处理, 提高分析效率。

### < 参考文献 >

开发工作环境中 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA) 的新检测方法

石井 健太、西野入 修、竹内 靖人、海福 雄一郎、山本 忍、宫内 博幸、圆藤 吟史

岛津应用云



GCMS-QP 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

Rxi 及 Topaz 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。

此外, 本文中出现的公司名称和产品名称是各公司的商标及注册商标。

本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 6 月