

Application News

No.M302K

Gas Chromatography Mass Spectrometry

GC/MS를 이용한 작업환경의 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane (MOCA) 정량분석

Quantitation of 3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane (MOCA) in the Work Environment by GC/MS

3,3'-Dichloro-4,4'-Diaminodiphenylmethane (MOCA)는 일반적으로 제조업과 건설업에서 우레탄 수지 경화제로써 사용됩니다. MOCA는 일본의 특정화학물질에 의한 위험방지에 관한 조례에 따라 특정그룹-2에서 감독하는 물질입니다. 따라서 MOCA가 제조 또는 취급되는 작업장 공기 (TWA: 0.005 mg/m³)에 대하여 모니터링이 의무화됩니다. “근로환경 측정기준의 일부개정 고시 등” (일본 후생노동성 고시 제18호)이 2020년 4월 1일에 발표되었습니다. 개정안은 고체 흡착시료 채취방법과 가스크로마토그래프를 사용하도록 의무화했습니다. 이번 뉴스에서는 일본산업안전보건협회(JISHA)가 개발한 새로운 분석(Ishii et al., 2020)을 진행했습니다.

■ 분석 조건

Table.1은 장비 구성과 GC-MS분석 조건입니다.

Table.1 장비 구성과 분석 조건

GC-MS	: GCMS-QP2020 NX		
Column	: SH-Rxi™-1HT (15m × 0.25 mm I.D, d.f.= 0.1 μm) Code No., 227-36087-01, Shimadzu		
Glass insert	: Topaz 3.5mm ID Single Taper inlet liner w/wool Code No., 23336, Restek Corporation		
GC			
Inlet temp.	: 280 °C	Injection mode	: Splitless
Sampling time	: 1 min	Carrier gas	: He
Injection volume	: 1 mL		
Control mode	: Constant linear velocity (60.4 cm/s)		
Purge flow rate	: 5.0mL/min		
Column temp.	: 100 °C (1 min) - 20 °C /min - 300 °C		
Program	: (3 min)		
MS			
Ion source temp.	: 230 °C	Interface temp.	: 300 °C
Measurement mode	: Scan	Event time (Scan)	: 0.2 s
Mass range (m/z)	: 40 - 700	Measurement mode	: SIM
Event time (SIM)	: 0.2 s		
Monitor ions (m/z)	: DCB-TFA 409, 444, 446 MOCA-TFA 423, 458, 460		

■ 표준용액의 준비

5000μg/mL의 MOCA 표준원액은 표준물질 (Cat. No. 136-11082, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation) 중량을 정확히 하여 메탄올 용액에 녹여 제조 하였습니다. 내부표준용액 (IS)는 3-3'-dichlorobenzidine (DCB) 용액 (2000 μg/mL 메탄올 용액, Cat. No. 48029, Supelco)을 10 μg/L로 희석하여 제조 하였습니다. 5μg/mL MOCA 표준용액은 MOCA 표준원액과 IS원액을 희석하여 제조 하였습니다. 이 5μg/mL 용액은 보정곡선을 위해 IS용액 0.5, 2, 5, 20, 그리고 50 μg/L로 연속 희석하였습니다. 마지막으로 TFA유도화는 N-Methyl-bis(trifluoroacetamide) (MBTFA) 20 μL를 이들 표준용액 1mL에 각각 넣고 섞어준 후 30분간 반응시켰습니다.

■ 표준용액의 분석

Fig.1은 스캔(Scan)모드에서 얻은 1μg/mL 표준용액의 총이온전류 (TIC) 크로마토그램과 DCB-TFA과 MOCA-TFA의 질량 스펙트럼을 보여줍니다.

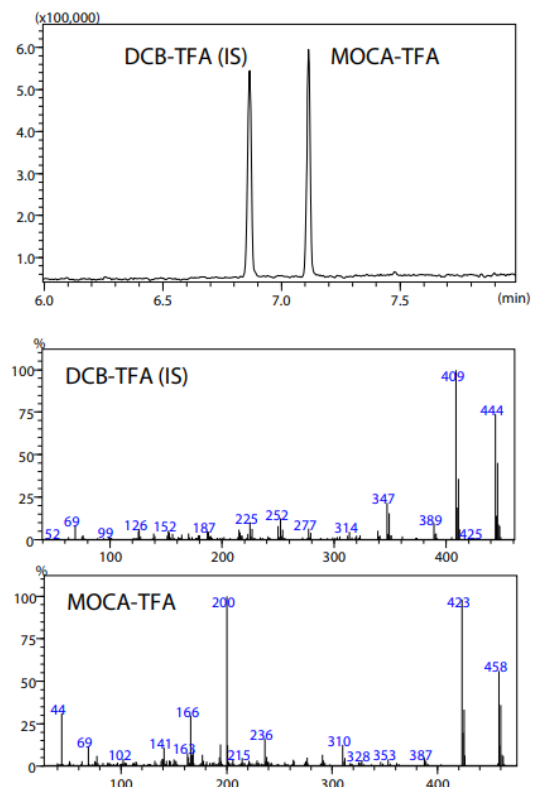


Fig.1 1μg/mL 표준용액의 TIC 크로마토그램과 DCB-TFA과 MOCA-TFA의 질량 스펙트럼

Fig.2는 SIM모드에 의한 MOCA-TFA의 검정곡선을 나타냅니다. 상관계수 (R)은 0.9997보다 컸습니다. Fig.3은 0.5µg/L 표준용액의 SIM 크로마토그램으로 규제 한계 E의 1/50에 해당합니다.

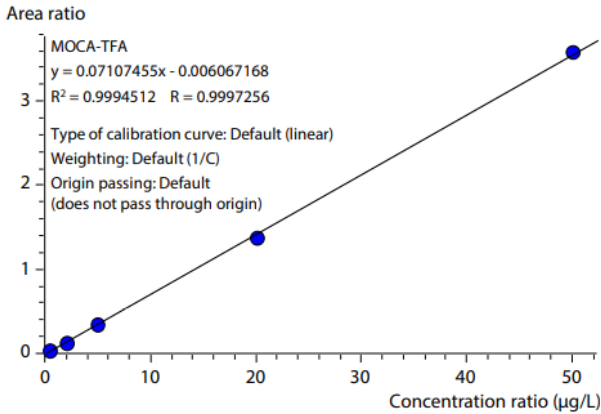


Fig.2 보정곡선 (내부표준법)

Table.2는 0.5µg/L 표준용액을 동일한 바이알에서 5회 측정 한 반복 분석 결과를 나타냅니다. 상대표준편차 (%RSD)는 약 1.5%로 만족스러운 반복성을 얻었습니다.

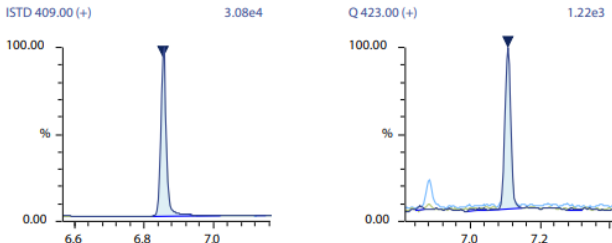


Fig.3 0.5 µg/L 표준용액의 SIM 크로마토그램

Table.2 0.5 µg/L 표준용액의 반복분석

화합물	1	2	3	4	5	평균	SD	%RSD
MOCA-TFA	0.517	0.514	0.510	0.500	0.501	0.508	0.008	1.5%

■ 스파이크 및 회수율 테스트

Fig.4는 GC-MS 분석을 위해 알칼리 수용액에 의한 황산 처리 유리섬유 필터에서 MOCA 황산염 용출의 진행순서를 보여줍니다. Table.3의 샘플 3개(A, B, C) 각각은 알칼리 수용액에 비유도체화된 MOCA 1ng과 40ng을 첨가하고 그 스파이크 시약을 추출하여 두 가지 레벨로 준비하였습니다. 회수율은 Table.3에 계산되었습니다. MOCA는 Blank 에서는 검출되지 않았습니다. 1ng 및 40ng (즉, 최종 용액의 농도가 각각 5ng/mL 및 20ng/mL)의 스파이크 회수율은 95~110%였고, 반복성 (%RSD)는 0.12~2.5% 범위였습니다.

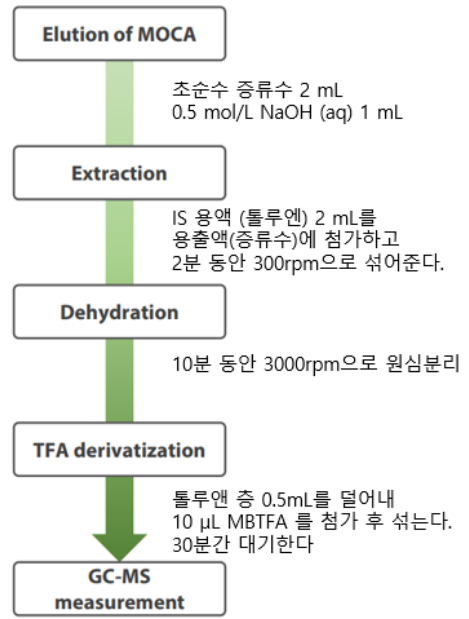


Fig.4 용출 진행순서

Table.3 스파이크 및 회수율

농도	A	B	C	평균	SD	%RSD	회수율
0.5ng/mL	0.546	0.565	0.538	0.550	0.014	2.5%	110%
20ng/mL	18.982	19.026	18.999	19.002	0.022	0.12%	95%

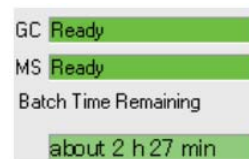


Fig.5 Batch 분석에서의 시간관리

(Blank 용매, 5개 표준물의 보정곡선과 샘플 A, B, C (n=2)의 배치 분석에서의 남은 시간)

■ 결과

일본산업안전보건협회(JISHA)가 개발한 새로운 방법에 따라 작업 환경의 MOCA 분석에 관한 연구를 실시하였습니다. MOCA의 TWA 1/50 ~ 2배 농도 범위에서, 검량선의 직선성 및 스파이크의 회수율과 반복성에 대한 만족도 결과를 얻었습니다. 모니터에 남은 시간(Fig.5)을 표시한 상태에서, 검량 곡선과 함께 일괄 분석이 시작되었습니다. 검량곡선과 샘플의 분석결과가 정확한 시간에 이루어지고 관리될 수 있기 때문에 빠른 속도의 작업 환경에 필요한 높은 효율성을 달성하였습니다.