

Agilent 5975T LTM GC/MSD と キャピラリトラップサンプリング (CTS) を用いた火災焼残物の迅速な分析

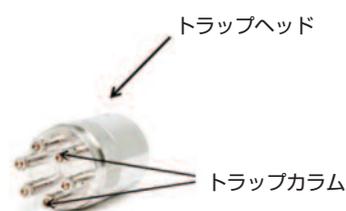
アプリケーションノート

著者

Suli Zhao
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd

概要

このアプリケーションノートでは、キャピラリカラム吸着の原理に基づいたアジレントのキャピラリトラップサンブラ (CTS) を用いて、燃焼促進物を確認する画期的なメソッドの開発について説明します。CTS には、空気中の飛散物や有毒な化合物を 1 分以内に素早くサンプリングできるという利点があります。この分析では、標準サンプルとして 97 RON (リサーチ法オクタン価) オクタンガソリンを用い、燃焼促進物の種類を明らかにするためにサンプルと標準サンプルに含まれる芳香族化合物 ($m/z = 91$) を比較しました。その結果、この分析メソッドは燃焼促進物の種類を確認するメソッドとして有効であることが分かりました。



Agilent Technologies

はじめに

放火は重大な物的損害、怪我、ときには死亡の原因になる犯罪です。不審火があると、それが意図的であったのか調査します。ラボでは火災焼残物を分析して、火災を引き起こした可能性のある燃焼促進物の痕跡を分析します。この燃焼促進物には、ガソリンやケロシン、ディーゼル油、暖房用燃料油、アルコール、ミネラルスピリット、ホワイトスピリットなどがあります。火災焼残物のサンプルからは、通常、炭化水素の燃焼促進物の痕跡を分析します。質量分析法を用いて得られるクロマトグラムから熱分解生成物を明らかにし、干渉を排除します。炭化水素の種類は、サンプルと標準サンプルのクロマトグラムを比較して同定します。この比較は通常、主要なイオンのマスクロマトグラムを確認して行います。ただし、サンプルは火災で著しく損傷を受け、その収集も難しくなるため、いつもうまく比較できるとは限りません。したがって、サンプルの収集が分析を進める上で重要なステップになります。サンプルは、出火場所から収集しなければなりません。燃焼促進物が使われていた場合、そこが唯一、その痕跡が見つかる場所になるからです。CTS が開発される前は、固相マイクロ抽出 (SPME) がサンプルを収集するために選択できる科学的な手段でした。SPME の利点の 1 つは、高濃度に濃縮できることです [1]。しかし、含有量が微量なサンプルの場合、収集に 30 分以上かかるという欠点もあります。

この研究では、SnifProbe [2] と同じ原理に基づいて、CTS を用いた空気中化合物のサンプリング手法を開発しています。CTS を用いると数秒から数分でサンプルが処理され、それを現場で容易に使用できます。Agilent 5975T LTM GC/MS システムを用いると 1 サンプルにつき数分で分析できます。ガソリンは燃焼促進物として一般的であるため、この研究では火災焼残物のサンプル中に含まれるガソリンを同定しました。

CTS は、6 ポートのトラップカラムを備えた空気中化合物のためのサンブラです。極性の異なる 6 本のトラップカラムを同時に接続可能です。カスタマイズしたカラムを選択すると、より柔軟なアプリケーションが実現します。このアプリケーションノートでの分析では、トラップカラムに Pora PLOT Q カラムを使用しました。また、性能評価の結果は、Shanghai Key Laboratory of Crime Scene Evidence、Institute of Forensic Science における従来の SPME メソッドと比較しました。検証試験は、上海にある 6 箇所の消防署で行っています。

実験方法

試薬および薬品

この研究で使用した化学物質はすべて、Shanghai Key Laboratory of Crime Scene Evidence、Institute of Forensic Science から入手しました。通常使用される燃焼促進物は、97 RON ガソリン、ケロシン、低分子有機溶剤です。

装置と材料

分析は、TSP (G4381A) を搭載した Agilent 5975T LTM GC-MS で実施しました。サンプルは CTS システムを用いて前処理し、化合物は Agilent HP-5 ms LTM カラム (10 m × 0.18 mm、0.18 μm) で分離しました。

機器条件

表 1. 装置および分析条件

| 使用機器 | |
|------------------|---|
| GC/MS システム | Agilent 5975T LTM GC/MS システム |
| 注入口 | スプリット/スプリットレス、TSP |
| カラム | Agilent HP-5ms LTM 10 m × 0.18 mm、0.18 μm |
| ガードカラム | インジェクタに接続した不活性処理済み 1 m ブランクカラム |
| 実験条件 | |
| 注入口温度 | 220 °C |
| 注入モード | スプリット、20:1、マニュアル |
| キャリアガス | ヘリウム |
| 定流量、1.4 mL/min | |
| LTM オープン温度 | 40 °C (0.8 分)、 12 °C/min、50 °C (0.4 分)、 30 °C/min、100 °C (0 分)、 90 °C/min、180 °C (0 分)、 120 °C/min、220 °C |
| トランスファーライン 温度 | 230 °C |
| イオン源温度 | 230 °C |
| 四重極温度 | 150 °C |
| イオン化モード | EI |
| スキャンモード | フルスキャン、 <i>m/z</i> 45–300 u |
| EMV モード | ゲイン係数 |
| ゲイン係数 | 5.00 |
| EM 電圧 | 1,430 V |
| 溶媒待ち時間 | 0.1 分 |

サンプル前処理

CTS のダイレクトヘッドスペースガスサンプリングを使用してサンプルを前処理しました。液体ガソリンの特定量を 5 L ガラスボトルに注入し、次いで 6 時間置いて平衡状態にし、ガソリン成分を気化させました。

結果と考察

トラップカラムの選定および CTS の動作条件の最適化

この研究では、十分な吸着容量のある短いトラップカラムが必要でした。したがって、Pora PLOT シリーズのカラムを選択しました。アジレントの標準フェラルに合うように、トラップカラムには 0.32 mm と 0.53 mm のカラムを採用しました。マイクロバイアルの高さと取り出しやすさを考慮すると、20 mm カラムが適しています。そこで、ガソリン中の成分を最も多く吸着する Agilent Pora Plot Q カラム (20 × 32 mm、20 μm) を選定しました。CTS ポンプの試験条件は、試験対象サンプルで良好な結果が得られる 60 mL/min で 1 分間の設定にしました。

ガソリンの同定

ガソリンは炭化水素の混合物ですが、大量にエタノールを含んでいたりと、オクタン価を高める薬剤として三級ブチルメチルエーテルなどの添加剤を少量含んでいたりとすることがあります。炭化水素は、*n*-パラフィン、ナフテン、オレフィン、芳香族の混合物で構成されています。ナフテン、オレフィン、および芳香族が含まれると、ガソリンのオクタン価が高くなり、*n*-パラフィンが含まれると逆に低くなります。芳香族はほとんど、ベンゼンやトルエン、キシレンを混合したものです。ガソリンの組成は、原油の供給元や処理法、用途に非常に大きく左右されます。芳香族化合物はガソリンの成分を識別する際の典型的な指標なので、この研究においてもガソリンの同定に用いる主な基準として芳香族化合物を用いました。今回、サンプルとガソリンの標準サンプルの成分を比較しました。

ガソリン標準サンプルの前処理

97 RON オクタンガソリン 1 μL を 5 L ガラスボトルに入れて気化させました。気化させた後、ヘッドスペースの空気を 60 mL 採取しました。図 1 には、ガソリンの全イオンクロマトグラム (TIC) を示しています。図に示すとおり、識別できるピークはすべて芳香族化合物です。表 1 は、捕捉された主なガソリンの成分を一覧にしたものです。成分は、NIST EPA ライブラリの AMDIS ソフトウェアにより同定しました。AMDIS ソフトウェアを用いると重なり合ったピークの一部は無視されます。また、迅速な 5975T メソッドを利用できます。

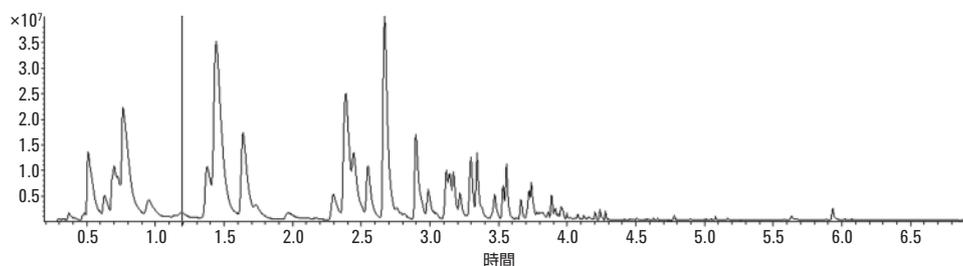


図 1. カラム 6 本を使用した 97# ガソリンの TIC

表 1. 97# 軽油での主要な捕捉成分 (AMDIS-NIST EPA ライブラリに基づき同定)

| RT (分) | 化学名 | CAS No. | RT (分) | 化学名 | CAS No. |
|--------|--------------------------|-----------|--------|--|-----------|
| 0.1971 | シクロヘキサン | 110-82-7 | 3.2238 | デカン、2-メチル- | 6975-98-0 |
| 0.2617 | ベンゼン | 71-43-2 | 3.2902 | ベンゼン、1,3-ジエチル- | 141-93-5 |
| 0.2942 | 1-ヘキサノール、2-エチル- | 104-76-7 | 3.2986 | ベンゼン、1-エチル-2,4-ジメチル- | 874-41-9 |
| 0.3932 | 3-ペンテン-2-オン、4-メチル- | 141-79-7 | 3.3018 | ベンゼン、1-メチル-3-(1-メチルエチル)- | 535-77-3 |
| 0.5626 | トルエン | 108-88-3 | 3.4612 | ウンデカン (ID#:1120-21-4) | 1120-21-4 |
| 0.5927 | メタンチオール | 74-93-1 | 3.4629 | ベンゼン、1-エチル-2,3-ジメチル- (ID#:933-98-2) | 933-98-2 |
| 1.2132 | エチルベンゼン | 100-41-4 | 3.4752 | ベンゼン、1-エチル-3,5-ジメチル- (ID#:934-74-7) | 934-74-7 |
| 1.4395 | ベンゼン、1,3-ジメチル- | 108-38-3 | 3.556 | ベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル- | 95-93-2 |
| 1.4427 | p-キシレン | 106-42-3 | 3.6624 | ¹ H-インデン、2,3-ジヒドロ-5-メチル- | 874-35-1 |
| 1.449 | ベンズアルデヒド | 100-52-7 | 3.7189 | ¹ H-インデン、1-メチル- | 767-59-9 |
| 1.6385 | o-キシレン | 95-47-6 | 3.7224 | ベンゼン、1,2,3,5-テトラメチル- | 527-53-7 |
| 1.9574 | 1-ヘキサノール、2-エチル- | 104-76-7 | 3.7383 | ナフタレン | 91-20-3 |
| 1.9735 | ベンゼン、プロピル- | 103-65-1 | 3.8857 | ベンゼン、ペンタメチル- | 700-12-9 |
| 2.0009 | ベンゼン、1,2,4-トリメチル- | 95-63-6 | 3.9574 | ドデカン | 112-40-3 |
| 2.3802 | プロパン、2-メトキシ-2-メチル- | 1634-04-4 | 3.9708 | ベンゼン、1,3-ジメチル-5-(1-メチルエチル)- | 4706-90-5 |
| 2.3878 | ベンゼン、(1-メチルエチル)- | 98-82-8 | 4.0252 | ¹ H-インデン、2,3-ジヒドロ-4,7-ジメチル- | 6682-71-9 |
| 2.6849 | ベンゼン、1,3,5-トリメチル- | 108-67-8 | 4.1201 | ナフタレン、2-メチル- | 91-57-6 |
| 2.7638 | デカン | 124-18-5 | 4.238 | トリデカン | 629-50-5 |
| 2.9869 | インダン | 496-11-7 | 4.2532 | ビフェニル | 92-52-4 |
| 3.0518 | インデン | 95-13-6 | 4.4327 | テトラデカン | 629-59-4 |
| 3.1181 | ベンゼン、1-メチル-4-(1-メチルエチル)- | 99-87-6 | 4.4606 | ナフタレン、1-エチル- | 1127-76-0 |
| 3.1194 | ベンゼン、1-メチル-2-プロピル- | 1074-17-5 | 4.4687 | ナフタレン、1,5-ジメチル- | 571-61-9 |
| 3.1199 | ベンゼン、1-メチル-3-プロピル- | 1074-43-7 | 4.4782 | ナフタレン、1,8-ジメチル- | 569-41-5 |
| 3.1384 | デカン、4-メチル- | 2847-72-5 | 4.5065 | ナフタレン、1,4-ジメチル- | 571-58-4 |
| 3.142 | ベンゼン、1-メチル-2-(1-メチルエチル)- | 527-84-4 | 4.5412 | ナフタレン、1,3-ジメチル- | 575-41-7 |
| 3.144 | ベンゼン、ブチル- | 104-51-8 | 4.6212 | ブチルヒドロキシトルエン | 128-37-0 |
| 3.147 | ベンゼン、1,2-ジエチル- | 135-01-3 | 4.6592 | ナフタレン、1,6,7-トリメチル- | 2245-38-7 |
| 3.1696 | ベンゼン、1,2,3,4-テトラメチル- | 488-23-3 | | | |

CTS メソッドと従来のラボのメソッドとの比較

中国では、SPME メソッドを GC/MS と共に使用するのが科学捜査の標準となっています。サンプルの前処理に要する時間は 40 分、GC/MS の分析時間は、VF-5ms (30 m × 0.25 mm、0.25 μm) を使用して 40 分です。Agilent 5975T GC/MS を HP-5ms カラム (10 m × 0.18 mm、0.18 μm) と合わせて使用したところ、分析時間をおよそ 5 分の 1 に短縮することができました。CTS メソッドで要した時間はわずか 1 分です。これがサンプルの前処理における改善点です。図 2 は、SPME メソッドによる軽油の TIC および EIC クロマトグラムです。いずれのメソッドでも主成分を調整することができます。したがって、CTS サンプルング手法は、実際のアプリケーションで SPME の代替手段として用いることができます。

ケーススタディ

この研究では、Shanghai Forensic Institute から提供された現場の実サンプル数点を分析しました。ユーザーレポートを複数の消防署から入手しました。このレポートによれば、ガソリンやバナナ油、その他のサンプルで CTS は正しく使用されました。また、ガソリンに起因する火災焼残物の主成分はすべて、ガソリンの標準サンプルと一致することが分かりました。

火災焼残物中のガソリンの同定

ガソリン中の特殊成分の種類は、短い側鎖から長い側鎖のあるトルエンやキシレンなどの芳香族化合物です。これらはすべて、 m/z 91 の特徴的なイオンを持っています。この m/z は、ガソリン中で最も存在量の多い芳香族化合物の特徴的なイオンです。芳香族化合物はガソリン中の成分で最も特徴的であるため、これを比較対象にしました。溶媒で洗浄する手順を追加する必要はなく、CTS サンプルング手法で空気中のサンプルを処理するだけです。そのため、マトリックス効果は小さく、GC/MS クロマトグラムにおける干渉は最小限に抑えられます。こうした特長は、ガソリンを同定する際の基礎になります。

図 3 は、ガソリン標準サンプルと火災焼残物のガソリン残留物の EIC を重ね合わせたものです。黒色のクロマトグラム (大きなピーク) は典型的なガソリンのクロマトグラムで、青色 (小さなピーク) はサンプルのもので、デニムを燃やしたものを燃焼サンプルとして分析に使用しました。図 3 は、2 つのクロマトグラムが良い相関関係にあることを示しています。成分の含有量と種類を相対的に比較すると、火災の原因がガソリンであることが分かります。

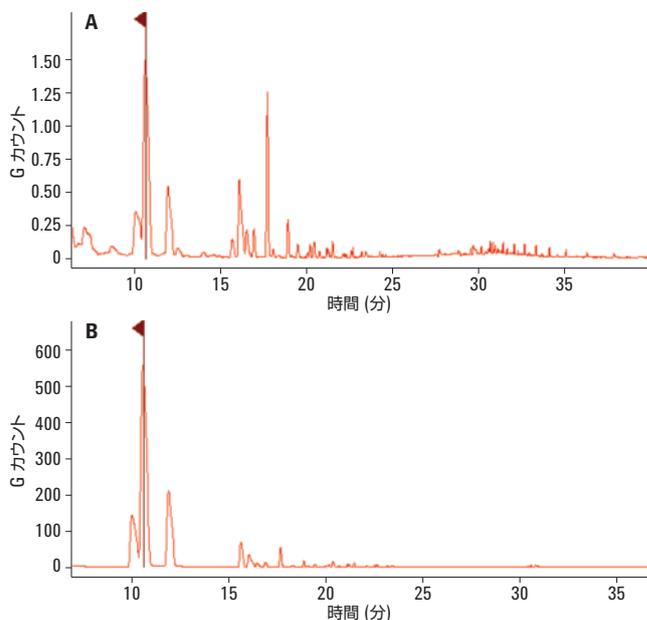


図 2. 97# ガソリンの SPME による結果。A) TIC および B) m/z 91 の EIC

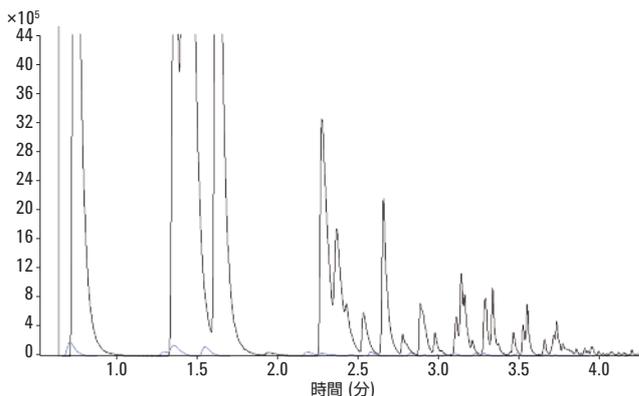


図 3. ガソリンのマスククロマトグラムパターン (m/z 91)。ガソリン標準サンプル (黒色) およびガソリンに起因する火災焼残物 (青色)

バナナ油の同定

バナナ油はシンナーとも呼ばれ、塗料の薄め液としてよく利用されます。シンナーは容易に手に入るので、燃焼促進物としてよく使われます。主要な成分はキシレンと酢酸ブチルです。ガソリンとバナナ油の主な違いはキシレンの含有量です。バナナ油は通常、キシレンと酢酸ブチルの含有率が高くなります。CTSの手法を用いるとサンプルを1分で直接採取できます。トラップカラム2本をGC/MSに接続します。図4に、ガソリン標準サンプルとバナナ油のEICを重ね合わせたものを示しています。CTSは、犯罪の証拠を裏付けるものとして大いに役立ちます。

CTS アプリケーションの拡張

さらに CTS は、航空機用ケロシンやディーゼル油の検出にも適用できます。図5はディーゼル油のTICを、図6は航空機用ケロシンのTICを示しています。表2にはディーゼル油の軽質成分を、表3には航空機用ケロシンの軽質成分をまとめています。

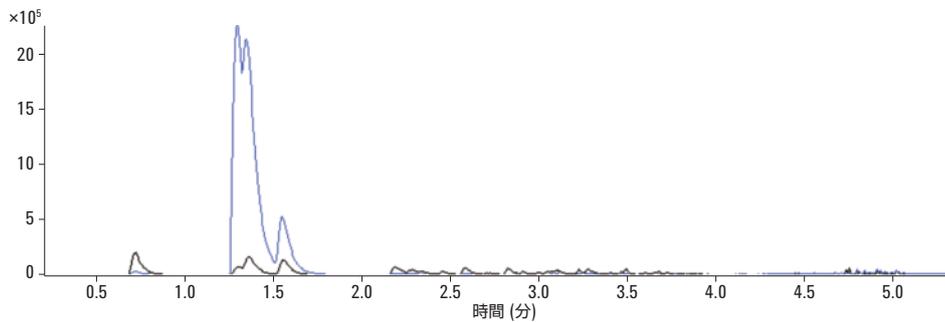


図4. バナナ油およびガソリンのマスククロマトグラム (m/z 91)。バナナ油 (青色)、ガソリン (黒色)。サンプルはいずれも現場で採取しました。

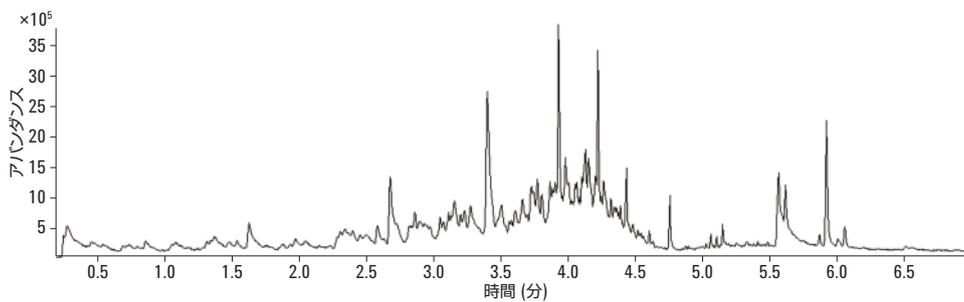


図5. CTS サンプリングによるディーゼル油のTIC

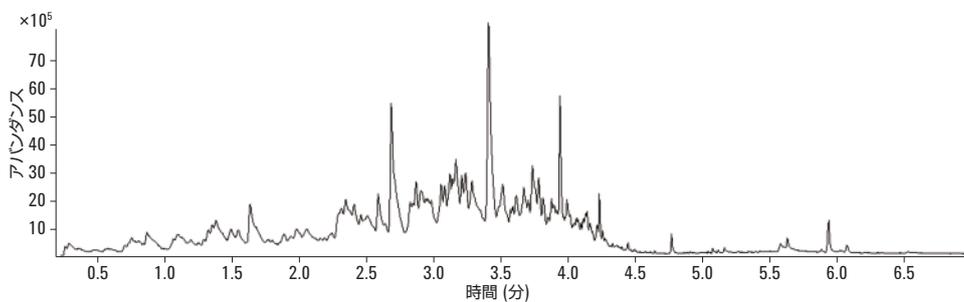


図6. CTS サンプリングによる航空機用ケロシンのTIC

表 2. ディーゼル油の軽質成分

| R.T.(分) | 化学名 |
|---------|---------------------------------------|
| 0.3657 | <i>n</i> -ヘキサン |
| 0.4755 | 2,2,4-トリメチルペンタン |
| 0.4938 | 3-メチルヘキサン |
| 0.5580 | メチルシクロヘキサン |
| 0.7169 | トルエン |
| 0.7328 | 3-メチルヘプタン |
| 0.8747 | <i>n</i> -オクタン |
| 1.0725 | 1-オクタノール |
| 1.3585 | エチルベンゼン |
| 1.3613 | <i>m</i> -キシレン |
| 1.3887 | 3-メチルオクタン |
| 1.5599 | <i>o</i> -キシレン |
| 1.6429 | <i>n</i> -ノナン |
| 2.2007 | <i>n</i> -プロピルベンゼン |
| 2.2968 | <i>m</i> -エチルトルエン |
| 2.3224 | 2-メチルノナン |
| 2.4682 | <i>o</i> -エチルトルエン |
| 2.5940 | 1,3,5-トリメチルベンゼン |
| 2.6909 | <i>n</i> -デカン |
| 2.8321 | イソプロピルベンゼン |
| 3.1623 | <i>sec</i> -ブチルベンゼン |
| 3.2449 | <i>p</i> -イソプロピルトルエン |
| 3.4103 | <i>n</i> -ウンデカン |
| 3.6915 | <i>tert</i> -ブチルベンゼン |
| 3.9416 | <i>n</i> -ドデカン |
| 4.2332 | <i>n</i> -トリデカン |
| 4.4445 | <i>n</i> -テトラデカン |
| 4.6145 | <i>n</i> -ペンタデカン |
| 4.6437 | 2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-メチルフェノール (BHT) |

表 3. 航空機用ケロシンの軽質成分

| R.T.(分) | 化学名 |
|---------|---------------------------------------|
| 0.2366 | アセトアルデヒド |
| 0.3708 | <i>n</i> -ヘキサン |
| 0.4750 | 3-メチルペンタン |
| 0.5670 | メチルシクロヘキサン |
| 0.6018 | 1-オクテン |
| 0.7086 | 3-メチルヘキサン |
| 0.7355 | 3-メチルヘプタン |
| 0.8716 | <i>n</i> -オクタン |
| 1.2929 | エチルベンゼン |
| 1.3539 | <i>m</i> -キシレン |
| 1.3837 | 3-メチルオクタン |
| 1.6375 | <i>n</i> -ノナン |
| 1.8590 | イソプロピルベンゼン |
| 1.8877 | 2-エチル-1-ヘキサノール |
| 2.1905 | <i>n</i> -プロピルベンゼン |
| 2.2895 | <i>m</i> -エチルトルエン |
| 2.3461 | 2-メチルノナン |
| 2.5150 | 1-デセン |
| 2.5876 | 1,3,5-トリメチルベンゼン |
| 2.6866 | <i>n</i> -デカン |
| 2.8264 | <i>o</i> -エチルトルエン |
| 2.9200 | <i>o</i> -メチルスチレン |
| 3.0861 | <i>n</i> -ブチルベンゼン |
| 3.0904 | トルエン |
| 3.1598 | <i>sec</i> -ブチルベンゼン |
| 3.2415 | <i>p</i> -イソプロピルトルエン |
| 3.4096 | <i>n</i> -ウンデカン |
| 3.6866 | <i>tert</i> -ブチルベンゼン |
| 3.8483 | ナフタレン |
| 3.9421 | <i>n</i> -ドデカン |
| 4.2335 | <i>n</i> -トリデカン |
| 4.4443 | <i>n</i> -テトラデカン |
| 4.6445 | 2,6-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-メチルフェノール (BHT) |

結論

キャピラリトラップサンプリング (CTS) は、燃焼した材料のサンプルから気化させた炭化水素および他の有機化合物と標準化合物とを直接比較して、火災で使われた燃焼促進物の種類を特定することができます。CTS サンプリングの選択性と、可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD の組み合わせによりサンプルのマトリックス化合物を排除することができるので、優れた相関性が得られます。CTS の空気中化合物のサンプリング手法と 5975T GC/MSD 技術により、燃焼促進物の同定を迅速かつ確実に行うことができます。

参考文献

1. J.A.Lloyd and P.L.Edmiston "Preferential Extraction of Hydrocarbons from Fire Debris Samples by Solid Phase Microextraction" *J. Forensic Sci.* Jan. 2003, Vol. **48**, No. 1.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

December 12, 2013

5991-3439JAJP



Agilent Technologies