

可搬型 GC/MS による 化学兵器物質の分析

アプリケーションノート

ガスクロマトグラフィ/質量分析

著者

Robert V. Mustacich
Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Boulevard
Santa Clara, CA 95051
USA

概要

きわめて危険性の高い化学物質を迅速かつ同定する能力は、一般市民や初動対応を行う職員、各地で展開する隊員を守るうえで重要となります。ここでは、高速ガスクロマトグラフィ/質量分析 (GC-MS) を用いた、幅広い揮発性を持つ化学兵器物質を検出する手法を紹介します。LTM (Low Thermal Mass : 低熱容量) と言われる電熱線により加熱した GC カラムモジュールをオープン内に配置することで、0-イソプロピルメチルホスホノフルオリダート (GB、サリン)、0-ピナコリルメチルホスホノフルオリダート (GD、ソマン)、bis (2-クロロエチル) スルフィド (HD、硫黄マスタード)、シクロヘキシルメチルホスホノフルオリダート (GF)、0-エチル S-(2-ジイソプロピルアミノエチル) メチルホスホノチオラート (VX) などを含む混合物を水素キャリアを用い、高速 GC カラム昇温プログラムと合わせ、3 分以内に高速分離させ、コンパクトで可搬型な分析装置が可能となりました。化学兵器物質のサンプル導入としては、ダイレクト注入およびヘッドスペースサンプルによる SPME サンプリングを用いました。また、標準的な加熱脱着を用いた、化学兵器物質の疑似サンプルデータも合わせて紹介します。



Agilent Technologies

はじめに

可搬型 GC/MS は事件現場周辺やリアルタイムでの検出が必要とされる現場周辺において分析データを迅速に採取することができます。これにより、早期の調査結果に基づき、適切な環境サンプリングをおこなえ、迅速に対応することが可能となります。可搬型 GC/MS は、研究室内で使用する固定式の機器と同等の機能を備えた装置であり、NIST 標準質量スペクトルライブラリから、毒性の高い化学物質を迅速かつ正確に同定することができます。こうした機能は、一般市民や初動対応される職員、各地で展開する隊員を保護するために不可欠です。毒性の化学物質の存在が疑われる事件に対応する分析担当者は、状況に応じて分析サンプリングの方法を選ぶ必要があります。選択肢としては、液体や抽出サンプルの直接導入による方法、空気中に気化したサンプルを導入する方法などがあります。直接導入、固相マイクロ抽出 (SPME)、吸着剤チューブで採取した気体の加熱脱着を用いれば、サンプルを迅速に GC/MS 機器に導入できます。分析担当者は必要なサンプル導入方法を検討し、危険な化合物を迅速に測定するには、洗練された汎用性の高い装置が求められます。十分な能力を持った GC/MS システムが現場で使えなければならず、初動対応される分析担当者は污染源から離れた適正な場所に GC/MS を設置し、サンプル採取場所から少し離れた GC/MS までサンプルを運ぶことも必要となります。

GC の標準的なスプリット/スプリットレス (SSL) 注入口は、さまざまなサンプルを導入できます。セプタムから直接導入することで、液体サンプルと SPME サンプルの両方を導入することが可能です。加熱脱着では通常、GC/MS システムにあらかじめ加熱脱着装置を設置しておく必要がありますが、ニードルアダプターにより、SSL 注入口に導入することができます。GC は、リテンションタイム情報を提供すると同時に、ライブラリデータベースから照合するための質量分析に必要な分離も行います。LTM GC と質量分析計の組み合わせは、小型化、消費電力の低減、GC カラムの高速昇温と冷却といった利点を得ることができ、可搬性能と生産性の向上に繋がります。標準的なハイパフォーマンスである四重極質量分析計を使えば、可搬型な装置でありながら固定式な装置と同等のマスマスペクトルを得ることができ、多くの化合物において、標準的なライブラリデータベースにて検索することも可能です。こうした機能は、未知試料サンプルを GC/MS に導入するにあたり、特に重要となります。

実験手法

図 1 には、Agilent 5975T GC/MSD の写真を示しています。5975T は、左半分は Agilent 5975 MSD が配置され、電子イオン化法 (EI 法) を用いたラボ用 MSD の標準的な機能と動作性能を備えています。右半分は、小型の恒温オーブンが配置されています。これは、SSL 注入口、ガードカラム、LTM モジュールを MSD に接続しやすくするためのインターフェースとなります。LTM モジュールは、オーブンの正面から右下面に取り付けられます。MSD ChemStation ソフトウェアは、GC およびヒータゾーンで求められる一般的な温度プログラミングと電子式圧力コントロール (EPC) 機能をすべてコントロールできます。このシステムは、標準的な Agilent オートインジェクタ (ALS) もサポートしています。分析現場で使用する場合は、LAN ケーブルでつながったノートパソコン上のデータシステムソフトウェアにより、機器を簡単に操作することができます。



図 1. Agilent 5975T LTM GC/MSD の写真

汚染されたカーペット片を 100 μm PDMS SPME ファイバーにて 10 秒間曝露させ化学兵器物質を SPME ヘッドスペースサンプリングを行いました。カーペットは塩化メチレン溶液にて 0-イソプロピルメチルホスホノフルオリダート (GB、サリン)、0-ピナコリルメチルホスホノフルオリダート (GD、ソマン)、bis (2-クロロエチル) スルフィド (HD、硫黄マスタード)、シクロヘキシルメチルホスホノフルオリダート (GF)、0-エチル S-(2-ジイソプロピルアミノエチル) メチルホスホノチオラート (VX) を溶解させ蒸発させます。カーペットを SPME サンプリングポートを備えたセプタムの付いた小型容器に入れ、サンプリングに先立ち、室温で 30 分間平衡させます。その後、110 $^{\circ}\text{C}$ で加温しサンプリングをおこないます。SSL、トランスファーラインのオーブン、GC カラムの温度は 250 $^{\circ}\text{C}$ で加温します。LTM カラムモジュールには、30 m x 0.25 mm、0.25 μm DB-5ms カラムを用いました。キャリアガスは水素を用い、100 cm/s の線速度 (コンスタント圧力

モード)にて流します。LTM 温度プログラムは、まず 40 °C で 30 秒ホールドした後、120 °C/min で昇温をかけます。MSD はスキャンモードでデータ取り込みを行いました。質量範囲は 50~300m/z です。SPME サンプリングには、内径 0.75 mm の SPME 注入口ライナーを使用しました。化学兵器物質の直接注入にあたっては、注入口は内径 4.0 mm のライナーを用いて、希釈塩化メチレン溶液 1 µL をシリンジによりマニュアル注入しました。化学兵器化合物の SPME および直接注入の両方で、スプリットレス注入を行いました。

Markes Unity2 および CDS ACEM9300 の加熱脱着装置を用いて、Agilent 5975T LTM GC/MSD にて化学兵器物質の擬似サンプルを分析しました。いずれの加熱脱着装置でも、一定圧力のヘリウムキャリアガスを使用し、オープン内の加熱トランスファーラインの一端を 1 m x 0.32 mm フューズドシリカのガードカラムを接続し、50 °C、1.5 mL/min の流量にて MS に供給しました。トランスファーラインはいずれも、オープン上部の直径 0.25 インチの小穴に通してオープン内に導入します。また ACEM 9300 については、ニードルアダプターを用いて SSL の注入口セプタムに接続し、ダイバーターバルブにより SSL から ACEM 9300 へ EPC にてキャリアガスを流します。これにより、Agilent 5975T LTM GC/MSD に迅速に着脱できるようになります。ニードルアダプター接続には、内径 0.75-mm の注入口ライナーを使用しました。オープン温度は 250 °C です。いずれのシステムでも、標準的な Tenax の加熱脱着チューブとフォーカシングトラップを使用しました。Unity2 のパラメータは、次のとおりです：プレパージ：1.0 分、サンプルディソープ：250 °C、3 分、ディソープ流量：15 mL/min、フォーカシングトラップ：-10 °C、フォーカシングトラップ加熱：300 °C、3.0 分、バルブおよびトランスファーライン加熱：120 °C。ACEM 9300 の動作パラメータは、次のとおりです：ドライチューブパージ：40 °C、1.0 分、チューブ加熱：250 °C、3.0 分、チューブ冷却時間：0.5 分、フォーカシングトラップ加熱：250 °C、3.0 分、バルブおよびトランスファーライン加熱：150 °C、フォーカシングトラップ実測温度：46 °C。いずれの加熱脱着についても、それぞれのコントロールソフトウェアにより制御します。ソフトウェアは、MSD ChemStation とがインストールされているノートパソコン上にインストールしました。LTM カラムモジュールでは、30 m x 0.32 mm x 1.0 µm : DB-5ms カラムと、次のオープン温度プログラムを使用しました：40 °C、2.0 分 -20 °C/min 昇温 -250 °C (一部の分析では、大容量トランスファーのオンカラムフォーカシングを促進するために、カラムの容量および膜厚の層を大きくしましたが、ブリードを軽減するためには、一般的には 0.25 mm x 0.25 µm DB-5ms カラムが適しています)。メチルからブチルまでのトリアルキルホスフェートの等モル希釈溶液を、ヘキサン中で調製しました。この溶液を少量採取し、各成分の算出濃度が 0.18 ppmv となるように、ヘリウムで満たした 5-L テトラバッグに注入しました。バッグ中で 60 分間平衡させたのち、約 1.8 L/min の流量で、20 秒間にわたって気体サンプルを Tenax の加熱脱着チューブに採取しました。

結果

汚染されたカーペットに室温で 10 秒間曝露した SPME サンプルの分析結果は、室温で揮発性を持つ 4 種類の G および H 物質が存在することが確認できました。分析で得られたクロマトグラムを図 2 に示しています。汚染されたカーペットのサンプリング温度を 110 °C に上げると、VX の揮発性が十分に高まり、サンプル採取できるようになりました。また、図 3 に示すように、同じ 4 種類の G および H 物質も、VX (2.748 分の小さなピーク) とともに検出されました。液体注入 (各 CWA につき約 10 ng) の分析結果を図 4 に示しています。このクロマトグラムでは、カーペット素材や SPME ファイバーコーティングに関連するマトリックスピークは見られません。

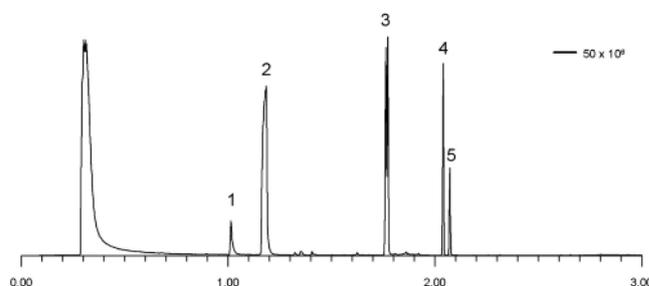


図 2. 室温での SPME ヘッドスペースサンプリングにより汚染されたカーペットから採取された CWA の回収
1 メチルエチルホスホノフルオリダート
2 0-イソプロピルメチルホスホノフルオリダート (GB, サリン)
3 0-ピナコリルメチルホスホノフルオリダート (GD, ソマン)
4 bis (2-クロロエチル)スルフィド (HD, 硫黄マスタード)
5 シクロヘキシルメチルホスホノフルオリダート (GF)

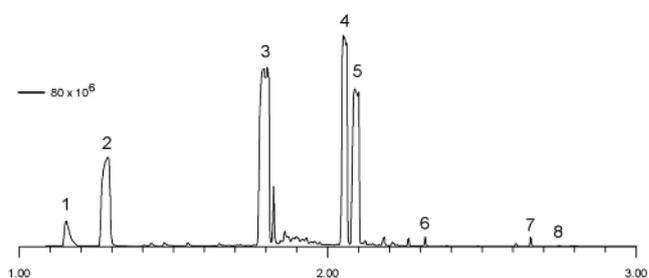


図 3. 110 °C での SPME ヘッドスペースサンプリングにより汚染されたカーペットから採取された CWA の回収
1 メチルエチルホスホノフルオリダート
2 0-イソプロピルメチルホスホノフルオリダート (GB, サリン)
3 0-ピナコリルメチルホスホノフルオリダート (GD, ソマン)
4 bis (2-クロロエチル)スルフィド (HD, 硫黄マスタード)
5 シクロヘキシルメチルホスホノフルオリダート (GF)
6 トリエチルホスフェート
7 トリブチルホスフェート
8 0-エチル S-(2-ジイソプロピルアミノエチル)メチルホスホノチオラート (VX)

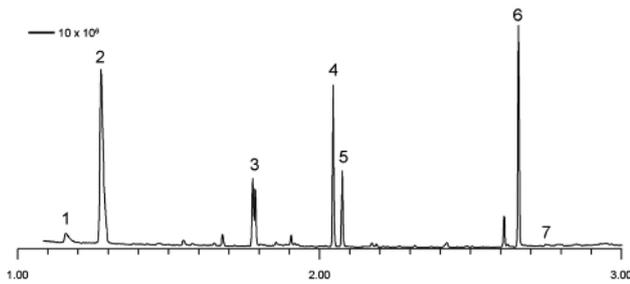


図 4. 化学兵器物質溶液の液体注入

- 1 メチルエチルホスホノフルオリダート
- 2 0-インプロピルメチルホスホノフルオリダート (GB, サリン)
- 3 0-ピナコリルメチルホスホノフルオリダート (GD, ソマン)
- 4 bis (2-クロロエチル) スルフィド (HD, 硫黄マスタード)
- 5 シクロヘキシルメチルホスホノフルオリダート (GF)
- 6 トリブチルホスフェート
- 7 0-エチル S-(2-ジイソプロピルアミノエチル) メチルホスホノチオラート (VX)

Agilent 5975T LTM GC/MSD は、Markes Unity2 や CDSACEM 9300 といった加熱脱着装置と簡単に接続できます。例えば、Markes Unity2 により採取した 100-ng のトリアルキルホスフェートの疑似サンプルの回収結果を、図 5 に示しています。予想されたとおり、どちらの加熱脱着についても、ほぼ同様の信頼性の高い結果が得られました。これらの結果は、再現性が高く、ノートパソコンと MSD ChemStation により簡単にコントロールできます。トランスファーラインの一端を直接カラムに接続した場合は、唯一の相違点として、外径 6-mm のフォーカシングトラップを用いた ACEM 9300 のほうが最初のピークの幅が広がったことが確認されました。トリメチルホスフェートピークにおけるこの差は、開始温度の高さ、ACEM 9300 のフォーカシングトラップの直径の大きさおよび加熱時間の長さ起因するものです。ACEM9300 で外径 1/8 インチのフォーカシングトラップと小型のヒーターを使用したところ、加熱が高速化し、この差は低減されました。

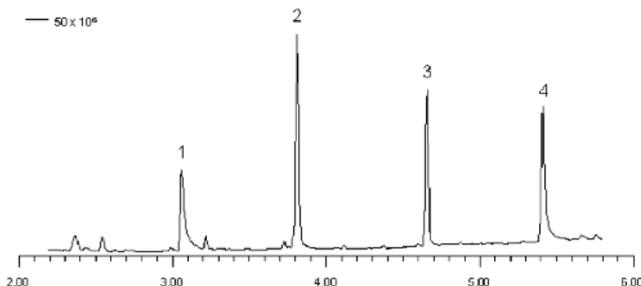


図 5. Agilent 5975T LTM GC/MSD と Markes Unity2 加熱脱着装置を用いた空气中トリアルキルホスフェートの回収

- 1 トリメチルホスフェート
- 2 トリエチルホスフェート
- 3 トリプロピルホスフェート
- 4 トリブチルホスフェート

ACEM 9300 には、注入セプタムからニードルアダプターを用いて、加熱トランスファーラインを SSL インジェクタに簡単に着脱できるオプションが備わっています。このオプションは、現場において、5975T の SSL 注入口を保護したり、加熱脱着装置を取り外して輸送したりする際に役立ちます。キャリアラインと SSL をつなぐ単純な切り替えバルブにより、接続時にガスを加熱脱着装置にバイパスすることができます。ただし、EPC パフォーマンスがもっとも安定するのは、SSL をスプリットモードで使用する場合です。5:1 のスプリット比と 1/8 インチのフォーカシングトラップ、径の細いライナを用いると、ヘキサンなどの最初のピークの幅が大幅に狭くなります。GC カラムに直接 (スプリットレス) 連結した Unity2 でも、同様の結果が見られました。以下の SIM/Scan の例は、上記の手法で ACEM 9300 を接続して得られたものです。

デュアル SIM/Scan モードは、SIM により特定の微量化合物の存在をモニタリングしながら、存在する可能性のあるその他の化合物を幅広く検出する際に役立ちます。SIM のみを使用してターゲット化合物を分析すると、予想外のその他の化合物の存在を見落としてしまう可能性があります。イオン 110 および 99、50~350 amu のスキャン範囲を用いたデュアル SIM/Scan モードにより、一連のアルキルホスフェートの揮発物を SPME サンプリングにて分析をするデモンストレーションをおこないました。2 つのイオンのドウェルタイムを 100 ms に設定しました。これにより得られるスキャンスピードは毎秒 4.53 スキャンで、きわめて狭い対象ピークにおいて 4 スキャンを実施するには十分なスピードです。テトラバッグで 180 ppbv のトリアルキルホスフェート混合物を 20 秒間サンプリングしたのち、流速 2 L/min で 5 分間、ラボの溶媒キャビネットから空気サンプルを採取しました。このサンプルを、セプタムニードルアダプターと 0.75 mm ライナを用いて、5:1 のスプリット比で ACEM 9300 から SSL へ脱着しました。また、ほぼ一定流量に達するまでの温度プログラミングの昇温の際には、EPC の圧力を 0.75 psi/min で昇圧プログラムをしました。この分析の直後に、セプタムニードルアダプターを標準セプタムナットに交換し、100:1 のスプリット比で、ヘキサン中のトリアルキルホスフェート 38 mM 混合液 1 μ L をシリンジによりマニュアル注入しました。分析の結果を図 6 に示しています。m/z 110 および 99 のイオンは、メチルアルキルホスフェートおよびエチルからブチルまでのアルキルホスフェートの主なイオンです。これらの化合物は、SIM クロマトグラムで容易に確認できました。参考のために、SSL 注入口にてマニュアル注入した標準溶液のトータルイオンクロマトグラムを、図 7 に

示します。SIM/Scan モードでは、特定の微量既知イオンをモニタリングしながら、存在する他の化合物を広く検出することができます。また、この事例では、Agilent 5975T LTM GC/MSD の標準 SSL 操作と、SSL を用いて Agilent 5975T LTM GC/MSD にサンプル導入するための加熱脱着装置を簡単に切り替えられることが示されています (図 6 および 7)。

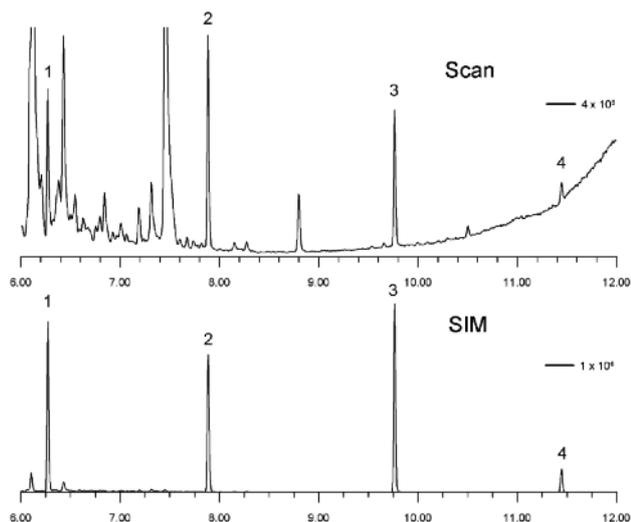


図 6. S/SL 注入口のニードルアダプターを用いた CDS ACEM 9300 加熱脱着装置および Agilent 5975T LTM GC/MSD による、大気中のトリアルキルホスフェートと溶媒キャビネットバックグラウンドの同時 SIM/Scan 分析
 1 トリメチルホスフェート
 2 トリエチルホスフェート
 3 トリプロピルホスフェート
 4 トリブチルホスフェート

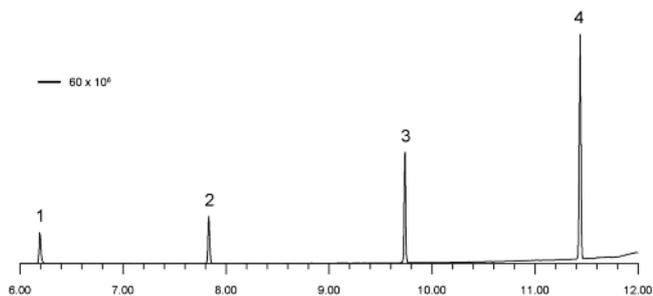


図 7. ACEM 9300 ニードルアダプターをセプタムから取り外したあと S/SL 注入口への標準ミックスをシリンジ注入
 1 トリメチルホスフェート
 2 トリエチルホスフェート
 3 トリプロピルホスフェート
 4 トリブチルホスフェート

謝辞

化学兵器物質の実験データの収集にご協力いただいた Uniformed Services University of the Health Sciences の Phil Smith 氏および Nicholas Martin 氏、Defense Research and Development Canada (サフィールド) の Carmela Jackson Lepage 氏に感謝します。また、Phil Smith 氏と Nicholas Martin 氏には、各種のテクニックを用いた擬似サンプルの測定でもご協力いただきました。

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト 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。

本文書に記載の情報、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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2010

Printed in Japan

September 21, 2010

5990-6396JAJP



Agilent Technologies