

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 10 日現在

機関番号：82505

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24590170

研究課題名(和文) 大気捕集による化学剤の迅速高感度分析法の開発

研究課題名(英文) Rapid and sensitive determination of volatile chemical warfare agents from air

研究代表者

金森 美江子 (KANAMORI, MIEKO)

科学警察研究所・法科学第三部・主任研究官

研究者番号：80356203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：捕集剤における化学剤破過容量を算出し、最適な捕集剤としてTenax TAを選択した。Tenax TA捕集管を用いた化学剤の加熱脱着-GC/MS法を確立し、捕集管内における化学剤の経時変化や温湿度の影響について調べた。さらに、実際の大気試料を想定した気化化学剤の捕集分析を行い、その有用性を確認した。つづいて、試料濃縮用注射針NeedlExを気化化学剤の捕集分析に応用し、回収率や経時変化(安定性)、夾雑物混合気化試料中の化学剤分析について検討を行い、化学テロや異臭事案での現場資料採取での有効活用が期待される。

研究成果の概要(英文)：A method for determining volatile chemical warfare agents (CWAs) in air by thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) was developed. The breakthrough values were more than 44 (sarin) L/g Tenax TA resin at 20 °C. Logarithm of breakthrough volume values for nerve gases showed nearly linear correlation plot with their boiling points. Adsorbent tubes were purged with either dry or 50% relative humidity air at 100 mL/min for 5 min, and stored at room temperature or 4 °C. Nerve gases and mustard gas were recovered in >80% from the tubes up to 2 weeks. In contrast, VX and RVX recoveries drastically reduced with storage time, resulting in 10-30% at room temperature after 2 weeks. A method for collecting and desorbing CWAs by using NeedlEx was also investigated. Each CWA trapped into NeedlEx was constantly recovered (16-60%). All the CWAs were recovered in more than 80% from NeedlEx at 4 °C after 1 week.

研究分野：分析化学

キーワード：化学剤 破過容量 加熱脱着-GC/MS 試料濃縮注射針 分析化学

1. 研究開始当初の背景

世界の情勢不安や合成の容易さから、サリンなどの化学剤を用いた化学テロの脅威は今もなお続いている。ホスゲンや青酸などの揮発性化学剤は、産業分野において化学災害の原因にもなり、原因不明の異臭事案も多発している。

大気は、夾雑物が比較的少なく、化合物自身の直接検出が可能な有用試料である。現在、採取法として大気中の直接捕集が大半であるが、採取容量に限られる、運搬に手間がかかり危険を伴う、対象化合物自身が採取容器内で不可逆的吸着・分解するなどの問題がある。一方、被害者の生体試料や現場の汚染表面拭き取り試料、環境試料も採取され、液-液抽出や固相抽出などによる夾雑物の除去、原因化合物の精製が前処理として行われるが、操作が煩雑である上に、多数の試料処理に時間がかかる。また、揮発性のため原因化合物自身が試料に含有されなかったり、試料の保存や前処理・分析中に分解したりする場合もあり、サリンなどの化学剤は、抽出後の溶液濃縮時に揮散してしまう。さらに、これらの試料中には多量の夾雑物が含有されており、これらの夾雑物をいかに効率よく除去するかが、機器分析での検出に大きく影響する。

大気試料の採取法として、捕集剤を用いた大気捕集があり、大量の大気を吸引させて低濃度の目的化合物を効率よくトラップし、液-液抽出などの前処理なしに直接 GC/MS などのラボ分析へと進めることができる。そこで、大量の大気捕集による化学剤の捕集濃縮を用い、高揮発性かつ易分解性である化学剤の高感度かつ迅速な同定・定量法を確立すれば、鑑定や環境分野に活用できると考えた。

2. 研究の目的

化学テロや化学災害、異臭事案などにおいて、原因化合物の特定が被害者治療や捜査支援に重要となるが、サリンなどの化学剤や高揮発性ガスなどの迅速同定が困難なケースが多々ある。その原因として、採取試料が液体や汚染表面の拭き取り物に限定され、前処理が煩雑である上に、揮発や分解により試料から原因化合物自身が検出されないことなどが挙げられる。一方、大気は、原因化合物自身を含有する上に夾雑物が比較的少ない有用な試料となりうるが、現状では容器への直接捕集が大半であり、化合物によっては捕集容器への吸着や分解が起こる。特に、化学的に不安定かつ様々な特性を有する化学剤は、VOC などの揮発性化合物とは異なり、有効な捕集法が確立されていない。そこで、大気を対象とした化学剤の網羅的捕集・濃縮法の確立し、化学剤の新たな迅速分析・定量法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 加熱脱着(TD)-GC/MSを用いた揮発性化学剤の捕集分析法の確立

破過容量に基づいた、揮発性化学剤用捕集剤の選択

試料捕集時の捕集速度および最大捕集容量を各々 100 mL/min、5 L に設定した。捕集剤として、Tenax TA、Tenax GR および Carboxen1016 (いずれも 60/80) の 3 種を使用した。ガラスチューブ (内径 3 mm) に捕集剤 100-200 mg を充填し両端にシラン処理ガラスウールを詰めたものを作製し、フューズドシリカキャピラリーを介して、一定温度に設定した GC オープン内で注入口と MS に接続した。GC 注入口より 0.25-1 μg 化学剤 (サリン、ソマン、タブン、VX またはマスタードガス) 含有溶液 (溶媒: *n*-ヘキサン) 1 μL を注入し、MS で検出される化学剤のピーク高さの 5 および 100% に到達した溶出時間を T_g、T_R として求めた。T_g、T_R より、破過容量 (V_g) および中間破過容量 (V_R) を算出した。

$$\begin{cases} V_g (\text{L}) = \text{捕集速度} (0.1 \text{ L/min}) \times T_g (\text{min}) \\ V_R (\text{L}) = \text{捕集速度} \times T_R (\text{min}) \end{cases}$$

測定温度の逆数と、V_g 及び V_R 値の対数値からグラフを作成し、室温 (20 °C) における V_g 及び V_R 値を推定した。

化学剤添加 Tenax TA 捕集剤の TD-GC/MS 測定

ガラスチューブ (内径 4 mm) に Tenax TA 捕集剤 170 mg を充填した捕集管を作製し、プレコンディショニングしておいた。捕集管の化学剤 (サリン、ソマン、シクロヘキシルサリン、タブン、VX、RVX、マスタードガス) 混合溶液 1 μL をガラスウールに滴下し、窒素ガスで 100 mL/min、3 min パージした後、TD-GC/MS 測定へと進めた。TD-GC/MS 測定条件は以下のとおりである。装置: GC/MS 部 6890N-5973N (アジレントテクノロジー)、加熱脱着部 TurboMatrix TD350 (パーキンエルマー)、加熱脱着 (すべてヘリウム); パージ 60 mL/min、1-3 min、一次脱着: 280 °C、60 mL/min、10 min (うち 30-50 mL/min が二次脱着へ)、二次脱着 (捕集管 Tenax TA 60/80): >10.5 mL/min、4 °C 40 °C/s 280 °C (13.5 min)、トランスファーチューブ 280 °C、1.5 mL/min、GC/MS: カラム DB-5ms (30 m × 0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μm)、カラム温度 40 °C (1min) 30 °C/min 290 °C (5 min)、質量測定範囲 *m/z* 50-550、スキャン速度 0.8 scans/s、イオン化法 EI (70 eV)。各化学剤のベースピークイオンの抽出イオンクロマトグラムでのピーク面積を求めた。

Tenax TA 捕集管内での一定温湿度条件下での化学剤の安定性

プレコンディショニングしておいた Tenax TA 捕集管に、化学剤混合溶液

(50–64 ng、*n*-ヘキサン) 1 μ L を滴下し窒素パージ後閉栓し、室温 (23 $^{\circ}$ C) あるいは 4 $^{\circ}$ C で一定期間 (0–14 日) 保存した (相対湿度 0% (0% RH))。また、化学剤混合溶液を滴下し窒素パージ後、50% RH 空気 (空気ポンベからの配管を 2 つに分岐し、一方を dry 空気、もう一方を 30 $^{\circ}$ C の水に通し (wet 空気)、再度一つにして湿度、流量調節したもの) を 100 mL/min, 5 min パージした捕集管を閉栓後、同様に室温あるいは 4 $^{\circ}$ C で一定期間 (0–14 日) 保存した。これらの捕集管を室温に戻したのち、TD-GC/MS 測定を行い、捕集管滴下直後の化学剤検出量を 100% として回収率として算出した。

Tenax TA 捕集管を用いた気化化学剤試料の捕集分析

500 mL 容両端テフロンバルブ付気体採取容器に、化学剤溶液 (サリン、ソマン、タブン、シクロヘキシルサリン、マスタードガス、溶媒 *n*-ヘキサン) 1 μ L を滴下後加熱し、気化化学剤試料を調製した (0.2–2.5 mg/m³)。気体採取容器に Tenax TA 捕集管を装着し、自動ガス採取装置で室温下 100 mL/min, 1 min 捕集し、捕集管を TD-GC/MS 測定へと進めた。化学剤溶液滴下捕集管を分析した際の化学剤検出量を 100% として回収率を算出した。

(2) 試料濃縮用注射針 NeedlEx を用いた化学剤の捕集分析法の確立

気化化学剤試料の調製および捕集分析

プレコンディショニングしておいた NeedlEx (脂肪酸用、信和化工製) を使用し、(1) と同様に 500 mL 容両端テフロンバルブ付気体採取容器に、化学剤 (神経ガス (サリン、ソマン、シクロヘキシルサリン、タブン) びらん剤 (マスタードガス、窒素マスタード II) 催涙剤 (2-クロロアセトフェノン)) 溶液 1 μ L を滴下後加熱し、気化化学剤試料を調製した (0.02–1.3 mg/m³)。気体採取器に装着した NeedlEx を、気化試料内に挿入して 100 mL を NeedlEx 内に通過させた (5–8 min)。その後、気体採取器より NeedlEx を取り外し、GC/MS 測定までの間閉栓しておいた。GC/MS 測定条件は以下のとおりである。装置: Agilent Technologies (サンタクララ, 米国) 製 6890N–5975B (アジレントテクノロジー)、カラム: DB–5MS 30 m \times 0.25 mm I.D., 膜厚 0.25 μ m) キャリアガス: ヘリウム (1 mL/min)、スプリット比: 20、カラム温度: 40 $^{\circ}$ C (1 min)–(30 $^{\circ}$ C/min)–300 $^{\circ}$ C (3 min)、注入口温度: 250 $^{\circ}$ C、トランスファーライン温度: 250 $^{\circ}$ C、イオン化法: EI 法、イオン化電圧: 70 eV (34.6 μ A)、イオン源温度: 230 $^{\circ}$ C、測定質量範囲: *m/z* 40–350、注入力: 1 μ L (溶液注入の場合) 0.5 mL

(ヘリウム, NeedlEx 注入の場合) なお、NeedlEx 注入については、NeedlEx を 1 mL 容ガスタイトシリンジに装着した状態でヘリウム 0.5 mL を採取し、GC 注入口に NeedlEx を挿入して 5 秒間保持後、5 秒かけてヘリウムを NeedlEx を通過させて注入した。合わせて、化学剤混合溶液を GC/MS 測定し、各化学剤のベースピークイオンの抽出イオンクロマトグラムからピーク面積を求め、NeedlEx より抽出された化学剤の回収率を算出した。

NeedlEx に捕集された化学剤の安定性

気化化学剤 (0.20–0.26 mg/m³) 100 mL を NeedlEx に通過させ、付属のテフロンチューブで NeedlEx 両端を閉栓した後、付属の保管容器に入れて 4 $^{\circ}$ C 保存にしておいた。一定期間経過後室温に戻し、GC/MS 測定へと進め、気化試料通過直後の分析時のピーク面積を 100% として回収率を求めた。

夾雑物含有気化試料の調製および捕集分析

ESSO レギュラーガソリン (東燃ゼネラル石油) を使用し、両端テフロンバルブ付気体採取容器に原液 1 μ L および化学剤混合溶液 1 μ L を滴下し、加熱気化させて調製した (1,440 mg/m³ ガソリン、0.10–0.13 mg/m³ 化学剤) これを、気体採取器に装着した NeedlEx に気化試料 100 mL を通過させた後、GC/MS 測定へと進めた。

4. 研究成果

(1) TD-GC/MS を用いた揮発性化学剤の捕集分析法の確立

破過容量に基づいた、揮発性化学剤用捕集剤の選択

表 1 Tenax TA での化学剤の破過容量 (V_g) および中間破過容量 (V_R)

| | 40 $^{\circ}$ C | | 30 $^{\circ}$ C | | 20 $^{\circ}$ C | |
|-------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | V _g * | V _R * | V _g | V _R | V _g | V _R |
| Sarin | 6.7 | 86 | 17 | 210 | 44 | 540 |
| Soman | 25 | 71 | 69 | 200 | 210 | 640 |
| Tabun | 75 | 3800 | 180 | 12,000 | 470 | 39,000 |
| VX | 17,000 | 18,000 | 30,000 | 57,000 | 107,000 | 200,000 |
| Mustard gas | 2,900 | 6,500 | 8,200 | 19,000 | 25,000 | 61,000 |

* l/g Tenax TA

Tenax TA の場合、破過容量算出時の神経ガスのピークでテーリングが生じていた。20 $^{\circ}$ C でのサリンの推定破過容量が 44 L/g resin と低かったが、V_R 値との差が大きくかつピークテーリングの影響から、サリンは破過しやすいが、一定の保持は長時間持続すると考えられた。一方、びらん剤のマスタードガスはピーク形状が均一であった。

また、Tenax GR は、サリンで使用初期に保持が強いものの、使用するにつれて徐々に弱くなった。Tenax GR は 30% グ

ラファイト含有 Tenax TA であり、最初はグラファイトに強く保持されるが、同時にサリンの一部が不可逆的に表面に結合し、保持が弱くなると考えられた。Carboxen 1016 は、保持が強いものの、タブンや VX などは 300 °C 以内で脱着されずに捕集剤にとどまることから、Tenax TA を最適捕集剤とし、以下の実験に使用した。

化学剤添加 Tenax TA 捕集剤の TD-GC/MS 測定

室温において、捕集管に添加した化学剤は、本研究で設定した捕集容量 (5 L) を窒素パージしても破過することなく検出された。

VX、RVX 以外の化学剤は、ピーク形状がシャープであり、0.2–130 ng/tube で直線性を有した ($R^2 = 0.998$)。一方、VX および RVX はピーク形状がブロードであった。

Tenax TA 捕集管内での一定温湿度条件下での化学剤の安定性

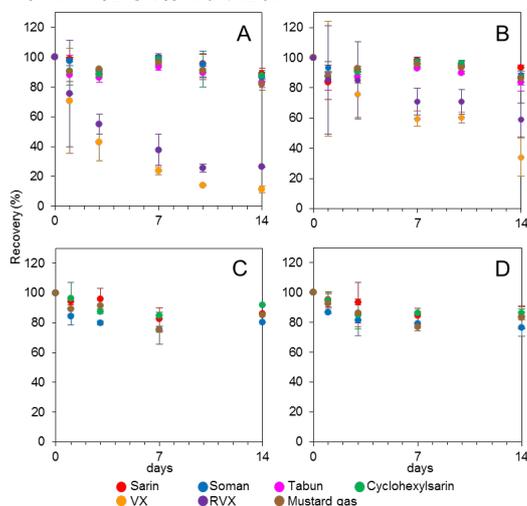


図1 Tenax TA 捕集管内での化学剤の安定性 (A: 23 °C, 0% RH, B: 4 °C, 0% RH, C: 23 °C, 50% RH, D: 4 °C, 50% RH)

VX、RVX 以外の化学剤は、0% RH の場合、室温、4 °C とともに 14 日目まで 80% 以上回収され、温度による違いは認められなかった。VX、RVX は、徐々に回収率が低下したが、室温よりも 4 °C の方が安定であった。VX や RVX は、GC/MS で分解物などは検出されておらず、ガラスウールなどの相互作用や吸着などが影響すると考えられた。

50% RH の場合も同様の結果が認められ、捕集管の冷蔵保存および迅速分析が望ましい結論に達した。

Tenax TA 捕集管を用いた気化化学剤試料の捕集分析

今回適用した濃度範囲で、45% 以上の化学剤を回収することができ、気化化学剤の捕集分析に有用であることが示された。な

お、本実験法では、調製した気化化学剤容量が限定されているため捕集容量を 100 mL に設定しているが、捕集時間・容量を長くすることでさらに多くの化学剤が捕集できると考えられた。

(2) 試料濃縮用注射針 NeedlEx を用いた化学剤の捕集分析法の確立

気化化学剤試料の調製および捕集分析

溶媒の影響を受けることなく、サリンは 100% 近く回収されたものの、それ以外の化学剤は 15–60% の回収率で、(1) の Tenax TA 捕集管の場合よりも低く、本研究で適用した濃度範囲 (0.02–1.3 mg/m³) で各化学剤の回収率はほぼ一定であった。回収率低下の原因として、NeedlEx の捕集速度が 20 mL/min 前後であるため、本研究で採用した気化化学剤試料調製法では、いったん気化した化学剤が捕集の間にガラス容器などに吸着したと推察された。また、NeedlEx の金属部が不活性処理されていないため、硫黄含有化合物であるマスタードガスについては一部吸着した可能性が考えられた。1 mg/m³ 化学剤 100 mL を吸引し GC/MS 測定後、サリン、ソマン、シクロヘキシルサリンは NeedlEx に残留しなかったが、マスタードガス、窒素マスタード II 及び 2-クロロアセトフェンは、1 回目の GC/MS 測定で検出された化学兵器用剤の約 1% が 2 回目分析でも検出され、NeedlEx への一部残留が確認されたことから、NeedlEx 再使用の場合には注意が必要であることが示唆された。

タブンのみ 1% 程度の回収率であったため、以降の実験は省略した。

NeedlEx に捕集された化学剤の安定性

NeedlEx 内に捕集された化学剤は、いずれも 4 °C 保存で 1 週間まで 80% 以上安定に検出された。

夾雑物含有気化試料の調製および捕集分析

ガソリン混合化学剤気化試料 (1,440 mg/m³ ガソリン、0.10–0.13 mg/m³ 化学剤) を NeedlEx に 100 mL 吸引捕集させた場合、化学剤は一部夾雑ピークとの重なりが認められたものの、破過することなく捕集・検出することができた。

したがって、NeedlEx は、化学テロや異臭事案現場などでの簡便かつ迅速な気化試料の捕集濃縮に有用であると考えられた。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金森 美江子 (KANAMORI MIEKO)

科学警察研究所・法科学第三部・主任研究官

研究者番号：80356203