

「人命に係わる危機管理における化学分析の役割と実際」

(第 236 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会)

於； 国立公衆衛生院 講堂

1999年 12月 3日

日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

「人命に係わる危機管理における化学分析の役割と実際」

第236回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会 (1999年12月3日)

日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会

於； 国立公衆衛生院 講堂

目次

プログラム

I 基調講演

1. 化学物質の毒性とその発現機構 1
(国立公衆衛生院) 福原守雄
2. 健康危機管理について 7
(都立衛生研究所) 竹内正博

II 主題講演

1. 犯罪鑑識とガスクロマトグラフィー 17
(科学警察研究所) 鈴木真一
2. 松本サリン事件における原因物質の検索とその分解物の挙動... 27

(長野県衛生公害研究所) 佐々木一敏

III 技術講演

1. ポータブルGC/MS HAPSITE 37
(ライバルト) 奥田泰資
2. 可搬型GCMS VIKING 573 の紹介 47
(ニューリー・インスツルメンツ) 中川秀樹
3. ポータブルGCによる可燃性ガスなどのサイト迅速分析 65
(ハークネルマー) 世古民雄
4. EGIS麻薬、爆発物探知機の有効性について 73
(日本サーモエレクトロン) 清水 明
5. PAS技術を用いた携帯型分析器による有害ガス測定 79
(松下インターテクノ) 杉野晃男

IV 広告 89

V 会員名簿 93

プログラム

- 開会挨拶 (10:00-10:10)
- I 基調講演 (10:00 - 12:00)
1. 毒性物質の人間への発現機構 (10:10-11:00)
(国立公衆衛生院) 福原守雄
 2. 健康危機管理について (11:10-12:00)
(都立衛生研究所) 竹内正博
- [昼 食] (12:00-13:00)
- II 主題講演 (13:00 - 14:40)
1. 犯罪鑑識とガスクロマトグラフィー (13:00-13:50)
(科学警察研究所) 鈴木真一
 2. 松本サリン事件における原因物質の検索とその分解物の挙動 (13:50-14:40)
(長野県衛生公害研究所) 佐々木一敏
- [休 憩] (14:40-15:00)
- III 技術講演 (15:00 - 16:40)
- 1) ポータブルGC/MS HAPSITE (15:00-15:20)
(ライボルト) 奥田 泰資
 - 2) 可搬型GCMS VIKING 573 の紹介 (15:20-15:40)
(ニューリー・インスツルメンツ) 中川秀樹
 - 3) ポータブルGCによる可燃性ガスなどのオンサイト迅速分析 (15:40-16:00)
(パーキンエルマー) 世古民雄
 - 4) EGIS麻薬、爆発物探知機の有効性について (16:00-16:20)
(日本サーモエレクトロン) 清水 明
 - 5) PAS技術を用いた携帯型分析器による有害ガス測定 (16:20-16:40)
(松下インターテクノ) 杉野晃男
- IV 総合討論 (16:40 - 17:00)
- 展示コーナー 関連メーカーによるカタログ展示 (3-1講義室；無料)
懇親会 17時00分より食堂にて開催。

I 基調講演

1. 毒性物質の人間への発現機構

(国立公衆衛生院) 福原守雄

2. 健康危機管理について

(都立衛生研究所) 竹内正博

化学物質の毒性とその発現機構

国立公衆衛生院 福原 守雄

1. はじめに

20世紀は人類が経験したことのない様々な出来事があったが、その中で20世紀に最も変化したものに人口の急激な増加がある。これと呼応して急激に増加したものがある。それは人類が初めて人工的に合成し生産できるようになった化学物質の量と種類の増加である。人口と合成化学物質の増加がおきたのはわずか50年前からことである。現在化学物質の種類は1,800万種あり、年間に生産されているものが約10万種、その生産高は4,000億トンといわれている。このおかげで人類は農薬を手に入れ、食料増産をし、多種類の医薬品を手にいれ病気を克服し、人口増加が可能となったのみでなく、多量の安価な化学製品を消費することにより豊かな生活をおくることができるようになった。20世紀の人類は化学工業によって繁栄したともいえよう。

しかしながらそのために自然環境のみならず、人間の生活の中にも大量、多種類の化学物質があふれ、人体が化学物質に暴露される量も多くなってきた。現代生活では人体に数知れない化学物質が入っており、もはやこれを退けた生活は考えられない(表1)。

表1. 人体に入ってくる化学物質の経路と種類

空気:	大気汚染物質(自動車、工場廃ガス、燃焼物、農薬) 建材化学物質(塗料、接着剤、建材) 家庭用品化学物質(防虫剤、噴霧剤、芳香剤、消毒剤、漂白剤)
水:	トリハロメタン、農薬、重金属
食品:	食品添加物、環境汚染物質、変質物、天然有毒成分
皮膚:	衣類(防虫剤、染料、難燃剤)、化粧品

2. 化学物質による健康障害

このような急激な化学物質の増加により人の健康が障害される様々な事件がおきてきた。ここ50年の間の日本における化学物質による健康障害、すなわち医薬品による薬害と化学物質による公害の事例を表2に示した。

表2. 毒性事例

	医薬品(薬害)	化学物質(公害)
1950		カドミウム(イタイイタイ病) 水銀(水俣病)
1955	ペニシリンショック (ショック死)	ヒ素(森永ヒ素ミルク)
1960	サリドマイド(奇形)	
1965	アンプル入り風薬 キセラナミン人体実験 ヤセ薬	PCB(カネミ油症) DDT、BHC(環境・食品汚染)
1970	種痘禍 キノホルム(スモン) コラルジル(肝障害) クロロキン(網膜症) ストマイ(聴力障害) 大腿四頭筋短縮症	六価クロム(工場廃棄物)
1975	クロラムフェニコール (再生不良性貧血)	AF ⁺ 2(食品添加物)

1980	ウレタン (発癌) ドオギノン (奇形) ホバンテン酸カルシウム	中性洗剤 (湖水汚染) フッ化水素 (食品添加物) ダイオキシン (不純物、副生品)
1985	M R S A (耐性菌) 血液製剤 (H I V 感染)	トリハロメタン (水道水汚染) 動物ホルモン剤 (食品残留)
1990	小紫胡湯 (肝障害) ソリブジン (相互作用)	トリプトファン (栄養補助剤) ポストハーベスト農薬 (食品汚染)
1995		サリン (事故) ダイオキシン (廃棄物燃焼) "環境ホルモン"

このような化学物質による健康障害がおきたために、化学物質の毒性を自前に調べ、その結果から安全な化学物質のみを使用するようにするために、毒性学が発達し、それにともなって化学物質の分析技術も飛躍的に進歩したといえよう。

3. 毒性学の発達と毒性試験法

現在医薬品を含めた化学製品のそれぞれには、すべてなんらかの毒性試験が科せられており、毒性試験のデータなしにはその化学物質の生産と販売は許可されない。表3に毒性試験法とその対象となる化学物質の種類を示した。

表3 毒性試験法

		医薬	食添	農薬	化粧品	化学薬品
一般毒性	急性	◎	◎	◎	◎	◎
	亜急性 (短期)	◎	◎	○	◎	
	慢性 (長期)	◎	◎	◎	◎	◎
特殊毒性	遺伝的安全性	◎	◎	◎	◎	
	催腫瘍性 (癌原性)	○	◎			◎
	生殖毒性 (催奇形性)	◎				
	依存性	○				
	生体内運命試験 (代謝)	◎				
その他	経皮毒性 局所刺激	○			◎	
	アレルギー	○			◎	
	一般生物学的					
	免疫毒性					
	生態毒性					◎
	耐性菌出現					

(○必要 ◎必須)

毒性試験法には一般的な毒性と、特殊な毒性を対象とした試験がある。この中で最近事故の多い毒物は法的には一般毒性のなかの急性毒性で定められている。また一般毒性のうち慢性毒性試験は、その実験動物の生涯の長期にわたる試験のために、特殊毒性の催腫瘍性 (がん原性) 試験とともに行われることが多い。それは一般慢性毒性試験法と特殊毒性のうちの催腫瘍性 (がん原性) 試験、生殖試験 (催奇形試験) などは多額の経費がかかるためである。それゆえにより簡便で短期にできる変異原性試験などのスクリーニング的な試験法も多く開発され利用されている。

医薬品は、実験動物による毒性実験の結果をもとに、最終的にはヒトにおいて臨床的にその副作用や毒性を評価することができる。しかし化学物質の場合は、その毒性は動物試験でのみ調べられている。その動物試験の結果をヒトに外挿し、予測することによって当該物質に毒性があるかないかを判断しヒトへの安全性を評価し、許容量などを求めている。それゆえに化学物質の場合は、実験動物とヒトの間に横たわる溝である動物種差が大きな問題となる。毒性試験の究極の目的は、種差、すなわちヒトと動物の間をいかにうめる試験法を開発するかにあるといってもよい。もうひとつの大きな問題はヒトには大きな個人差が存在しており、人により毒性化学物質への感受性が異なっていることである。

食品添加物の食品への添加基準のもととなる一日摂取許容量や、毒化学物質の人への耐容一日摂取量などを決める場合には、これらを加味して動物に何らかの作用や影響を及ぼさない無作用量に安全係数として通常は種差10、個人差10の $10 \times 10 = 100$ 、また特別な場合は200以上を懸けて許容量を設定している(表4)。

表4 化学物質摂取量の安全基準の設定

毒性実験 実験動物	⇒ ヒトへの外挿	⇒ ヒトに対する安全基準
	→ (種差) x (個人差) →	ヒト
	1/10	1/10
無作用量 x 安全係数 =	耐容一日摂取量 TDI	
無作用量	NOAEL=	No-Observed Adverse EffectLevel
最小毒性量	LOAEL=	Lowest Observed Adverse EffectLevel
安全係数=	動物種差 x 個人差 =	1/10 x 1/10 = 1/100
一日摂取許容量	ADI=	Acceptable Daily Intake
耐容一日摂取量	TDI=	Tolerable Daily Intake

4. 化学物質の毒性発現の機構

毒性試験の最大、かつ困難な課題である種差や個体差、個人差はなぜ存在するのであろうか。動物実験を行って得られた結果は、用いた動物の種、系、年齢、性により異なった結果が得られることが多い。人においても、先天的な因子、後天的な因子などのさまざまな要因で個人個人で異なることにより、医薬品の副作用が異なることが知られている(表5)。

表5. 種差、個体差の要因

実験動物	→	ヒト
種差(Species)	先天的:	人種差
系統差(Strain)		個人差
	後天的:	個人差
性差		生活習慣、環境
年齢差		病態、生理

このような化学物質の毒性結果に影響を与える因子として考えられているのが、薬物代謝酵素活性や、化学物質の吸収率、あるいは感受性(受容体)などが種や個体、個人により異なっているということである。そのうちで最も大きな因子と考えられているのが、薬物代謝酵素の動物種、個人による質的、量的な違いである。

化学物質は消化器、皮膚、呼吸器などを介して人体に入ってくるが、それが体内に吸収され、最終的に尿、便、呼気、皮膚などから排泄されるまでの間に、様々な代謝物へと変換され、その間により毒性の強い物質になったり、逆に弱い代謝物になる(表6)。これらの変換を担っているのが薬物代謝酵素である。薬物代謝酵素には第1相と第2相の酵素群があり、そのなかでも最も大きな働きをしているのが第1相のチトクロームP450というヘム酵素である。この酵素は化学物質に一酸素を添加する働きをするが、表7に示すように内因性物質であるホルモン、外因性物質である多数の医薬品、環境汚染化学物質を代謝する。その代謝の過程でこれら物質をより毒性の強い発がん代謝物にしたり、解毒、不活性代謝物にしたりする。またこのP450群には現在600種以上の構造の異なる分子種が存在し、ひとつの大きなスーパーファミリー(Cytochrome P450 Super Gene Family)を構成している。これらは人種、動物種、系統、または動物やヒトの生理的、病的な状態で、存在する分子種が異なっている。更にそれぞれの分子種は構造が似ているもの同士でファミリーを形成しているが、同じファミリーに属しながら、同じ性質をもっている場合と異なる性質をもつ場合がある。このような違いが、毒性実験の結果が、動物種で異なったり、人において個人差が存在するもととなることが最近の研究から明らかになっている。

表6 化学物質の生体内代謝様式

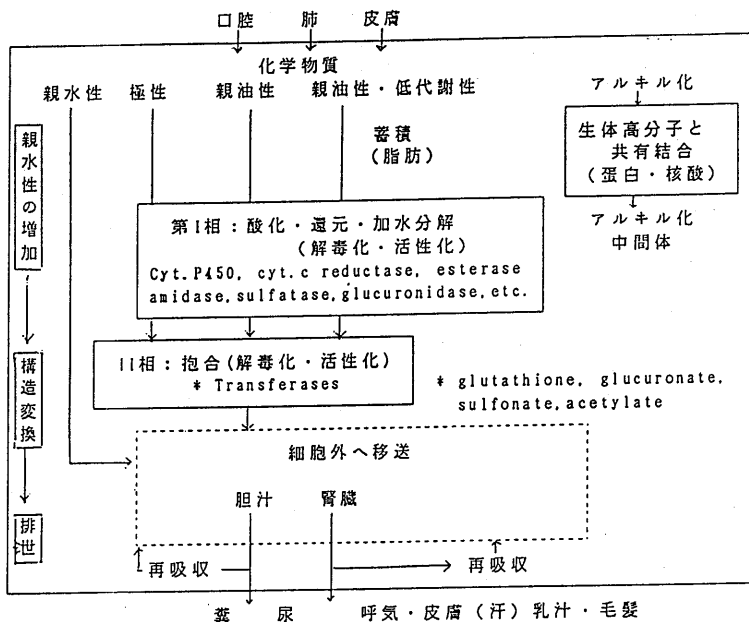


表7 薬物代謝酵素とその機構----Cytochrome P450の機能とその特性---
酵素化学的特性

一酸素添加反応： 低分子有機化合物の代謝
 基質 内因性物質： Steroid hormones, Fatty acids, Cholesterol, Prostaglandins
 外因性物質： Vitamin, Drugs, Food additives, Pesticides, Industrial chemicals, Pollutants, etc.

Cytochrome P450 Super Gene Family

分子種 (Isozyme) の種類： 約 500 種？ (1996 現在)
 分布： 細菌類 → → → ほ乳類
 発現様式の違い： 種差、系差

生理的 (年齢、性差、日内リズム)
 病的状態 (肝、腎臓疾患、糖尿病、癌)
 組織の差 (標的器官)

特性の違い： 基質特異性と活性の強さ
 誘導と抑制の様式

このような動物種差や個人差をうめるために、最近では人の組織や細胞を用いて毒性実験を試験管内で行い、それでヒトに対する毒性を予測する試みが始まっている。医薬品の副作用や代謝の実験ではすでにヒト組織、細胞を用いて事前に毒性や代謝様式を予測することが行われており、アメリカでは実用段階にはいっている。化学物質の毒性試験でもその使用に近い将来実現するものと思われる。アメリカではヒト組織を研究に用いるための団体が設立されており、日本でも設立されつつある。実際に人の組織を用いた場合、動物とは異なる結果を与えたり、個人により異なる結果を得られることが報告されつつある。

5. 化学物質の毒性評価における問題

20世紀の化学物質の出現のスピードが急激であったために、現在の毒性学はまだ完成されて学問でなく、発展途上の学問であり、すべての毒性を予測できるまでにはなっていない。それゆえ化学物質の毒性を正確に予測できる場合と全くできない場合がある。表8に示すような多くの問題点が残っているからである。

毒性学試験法が未完成であることからおこる問題としては、動物の種差とそのヒトへの外挿の問題である。例えば史上最強の毒性物質としても騒がれているダイオキシンの急性毒性は、表9に示すように用いる動物種により約5,000倍の差がある。また史上最強の肝がん物質として知られているアフラトキシンB1の変異原性はその動物種の間で図1に示すように約200倍の差がある。ヒトがこのなかでどの動物の結果に等しいかにより、許容量などの規制値のみならず、ヒトに対するリスクも大きく異なってくる。

表9 ダイオキシンの急性毒性（経口投与）

動物	LD ₅₀ (μg/kg)
モルモット	0.6 - 2.1
ラット	22 - 45
サル	50 - 70
ウサギ	115 - 272
マウス	283
ハムスター	5,000
ヒト	?

またこれからも多くの新しい化学物質の毒性の問題が出現することが予想されるが、それらがヒトに対しどんな毒性を持っているかがわからない未知の毒性に対する試験法も完成していない。例えばダイオキシンや内分泌かく乱物質といわれるものは表10に示すような毒性が動物に対しては予測されているが、現在ヒトにおいても確かにこれらの毒性があるかについては全く証明されていない。ダイオキシンなどはヒトにそれほど毒性がないのではないかと思っている研究者もいる。また現在内分泌かく乱性を評価する試験法も急速に確立する努力がなされている。

表10 ダイオキシンと内分泌かく乱物質の

動物での毒性

ダイオキシンの毒性

体重減少、胸腺萎縮などの免疫低下、肝臓代謝障害、心筋障害、ホルモン、脂質代謝異常、クロロアクネ、学習能力低下、発がん、口蓋裂、水腎症、子宮内腫瘍

表8 安全性とその問題点

毒性学上の問題点

動物種差とヒトへの外挿
未解明または潜在的な毒性
長期低濃度汚染の毒性
複合汚染、相乗毒性

基準設定、規制上の問題点

資料及びデータ不足（天然着色料、既存化学物質）
新規食品（自然食品、機能性食品）
輸入食品と国際化（Post harvest, etc.）

貿易摩擦 添加物許可 ホルモン剤使用肉

生産、流通、消費過程での問題点

生産者、販売者、消費者の衛生知識
及び使用状態、流通販売状態、摂食状況

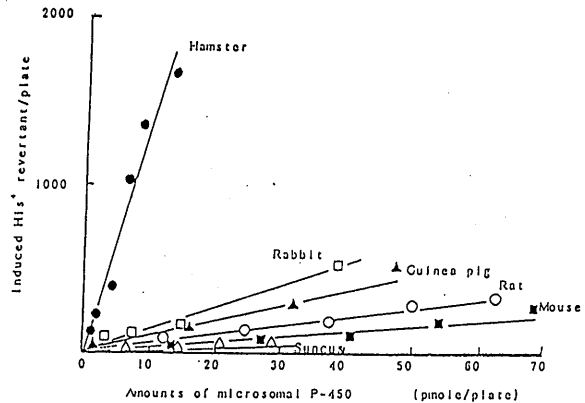


図1 PCB投与動物のミクロゾーム分画を用いたA F B₁突然変異原性と種差

内分泌攪乱物質（環境ホルモン）

関連が疑われているヒトへの影響

性器機能：精子の数、運動能低下、奇形率の上昇
生殖器発育不全、停留睪丸

がん：精巣癌、前立腺癌、卵巣癌、乳癌、
子宮内膜症、アレルギー、自己免疫疾患、
パーキンソン病、知能低下

動物とヒトで大きく異なることのひとつに、化学物質の摂取の形態や様式の差がある。実際ヒトでは日常的に長期にわたり低濃度の化学物質を摂取している。また一度にさまざまな化学物質を同時に摂取している。このために動物実験でも低濃度の化学物質を長期に投与して毒性をみたり、また一度に多種類の低濃度の化学物質を投与して複合作用をみたりする実験をやる必要がある。しかしこれらの実験は経済的な面、研究の興味から実施するのが困難な状況にある。

その他に毒性試験法以外にも、化学物質の毒性を評価する上でさまざまな問題があり、これらがヒトに対する化学物質の危険性を評価する際に大きな障壁となっている。

人類は余りにも沢山の合成化学物質を短期間の間に作り過ぎたといえよう。このような状況は人類の歴史上で初めてである。毒性学はここ20年の間に急速の進歩をとげたがまだまだ化学物質の増加のスピードには追いつけないでいる。最近も化学物質過敏症などの新しい毒性問題がおきてきている。人類は化学物質に対して有効な対策をとれるかどうかは毒性学の進歩にかかっているのだろうか？

6 参考文献

*参考書

毒性試験法講座；地人所管 全18巻 (1982-)

毒物劇物 取り扱いの手引き；厚生省薬務局安全課編、時事通信社(1997)

*化学物質の毒性情報： ホームページ（化学物質の毒性情報）

厚生省

国立医薬品食品衛生研究所

日本中毒情報センター

大学医療情報ネットワーク

BML Diagnosis on Web

健康危機管理について

東京都立衛生研究所環境衛生研究科 竹内正博

1. はじめに

松本サリン事件、O157感染症、和歌山毒カレー事件等、国民の生命と健康を脅かす事件や事故が相次いで発生した。またエボラ出血熱や結核などの新興または再興感染症の脅威も急速に拡大している。更に、最近発生した東海村放射能汚染事故なども極めて重大な事故である。これらの事件・事故は大衆を不安に陥れかねない。

これまで、わが国では自然災害による危機的状況は経験してきたが、過失による事故や意図的に起こされた事件によって大衆の生命と健康が脅かされたという事例は極めて希であった。そのため、健康危機に対する管理認識が欠ける傾向があったことは否めない事実である。このような状況を鑑みて、厚生省は「医薬品による健康被害の再発防止について」及び医薬品健康被害再発防止策及びエイズ治療研究等の推進状況」を踏まえて、平成9年1月9日付けで、健康危機管理基本指針を事務次官依命通知として出した。現在、この基本指針に基づいて、地方自治体も健康危機に対する対応策を整備しつつある。ここでは、それらの現状について、厚生省の健康危機管理基本指針の概略と地方衛生研究所の対応策を中心に述べる。

2. 厚生省健康危機基本方針

1) 健康危機管理とは：厚生省は健康機器基本方針の中で、「健康危機管理とは、医薬品、食中毒、感染症、飲料水、その他何らかの原因により生じる国民の生命、健康の安全を脅かす事態に対して行われる健康被害の発生予防、拡大防止、治療等に関する業務であって、厚生省の所管に属するものをいう」と定義している。この定義に基づいて、健康被害が生じている等の事実を真摯に受け止める「健康危機管理業務従事者の心得」を明示している。

2) 健康危機管理担当部局等における対応：突然の危機に際し、生命、身体、財産をいかに守るか、またそのためにどのように対応すべきか、以下の項目についてまとめられている。

- (1)健康危機情報の収集
 - (2)対策決定過程
 - (3)対策本部の設置等
 - (4)研究班及び審議会での検討
 - (5)健康危機情報の提供
- 3) 厚生省健康危機管理調整会議

(1)健康危機管理担当部局における取組についての情報交換を行うとともに、健康危機管理を行うための調整を確保するための標記会議を設置する。

(2)組織

(2)業務：基本指針の作成、実施、見直しに関する連絡調整、定期的情報交換、実施要領の策定、危機管理意識向上のための研修、その他

3. 地方衛生研究所の対応

厚生省の健康危機基本方針に基づいて、地方自治体も健康危機に対する対応を整備しつつある。その中で、衛生研究所の組織目標そのものが住民の生命と健康を守ることであるので、健康危機に対する衛生研究所の責任と役割は大きい。これまで、故意にあるいは意図的に発生する事件が少なかったことから、危機管理という意識なしに業務を行ってきた傾向は地方衛生研究所の場合も否定できない。これからは社会の変化に応じ、危機管理意識を持って業務を行うことが極めて重要になってきている。そのような状況に基づいて、試行されている健康危機管理体制を紹介する。

1) 健康危機管理体制マニュアル

- (1)目的：細菌性食中毒、感染症及び化学物質中毒等による健康被害に迅速かつ円滑に対応し、原因究明、被害者救命及び治療支援等に役立てる。
- (2)対応方法：ア. 単一の部・科で対応可能な場合、イ. ア以外の事例については健康被害発生の原因究明対策委員会を設置して対応する。
- (3)委員会設置及び班編制：検査班、広報班、現場調査班
- (4)試料採取器及び機器整備：試料採取容器及び器材を準備するとともに分

析機器を整備し、緊急時の使用を優先する。

(5)試験法：試験法既知の場合はそのマニュアルにより、未知の場合は速やかに試験法を作成する。再現試験ができるように試料の一部を保存する。実験経過については詳細に記録し保管する。

(6)報告書の作成

(7)情報収集

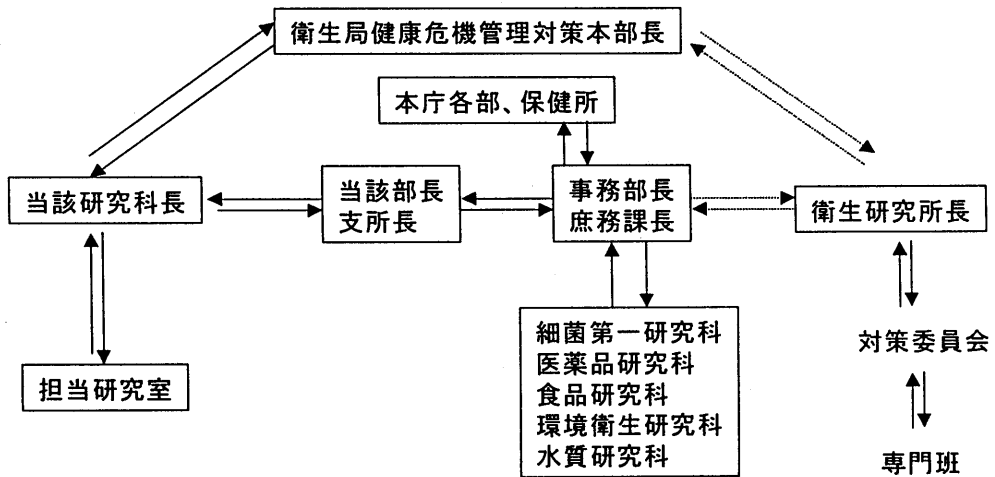


図 1. 被害発生時の対応

資料

厚生省発厚第1号
平成9年1月9日

各内部部局の長
社会保険庁総務部総務課長 殿

厚生事務次官

厚生省健康危機管理基本指針について（依命通知）

表記について、別添の通り定めたので、平成9年1月9日以降の事務処理については、これにより遺憾なきを期されたく、命により通知する。

なお、本指針については、厚生省健康危機管理調整会議及び健康危機管理担当部局における健康危機管理に対する取組みを踏まえ、適宜見直していくことを申し添える。

厚生省健康危機管理基本指針について

この指針は、「医薬品による健康被害の再発防止対策について」（平成8年7月1日）及び「医薬品健康被害再発防止策及びエイズ治療研究等の推進状況」（平成8年9月17日）を踏まえ、厚生省の所管する生命、健康の安全に関する危機管理の適正を図ることを目的として、健康危機管理の基本的な枠組みについて定めるものである。

記

第1章 総則

第1節 定義

(1) この指針において「健康危機管理」とは、医薬品、食中毒、感染症、飲料水その他何らかの原因により生じる国民の生命、健康の安全を脅かす事態に対して行われる健康被害の発生予防、拡大防止、治療等に関する業務で

あって、厚生省の所管に属するものをいう。

(2) この指針において「健康危険情報」とは、医薬品、食中毒、感染症、飲料水その他何らかの原因により生じる国民の生命、健康の安全に直接係わる危険情報をいう。

(3) この指針において「健康危機管理担当部局」とは、健康政策局、保健医療局、保健医療局国立病院部、生活衛生局、生活衛生局水道環境部及び医薬安全局をいう。

第2節 健康危機管理業務従事者の心得

(1) 健康危機管理業務に従事するに当たっては、国民の生命、健康に関わるものであるとの危機意識を常に持ち、予断を持って判断することなく、健康被害が生じている等の事実を真摯に受け止め、科学的客観的な評価に努めるものとする。

(2) 健康危機管理業務に従事するに当たっては、安易に統計数値のみに頼ることなく、健康被害が生じている現場の状況把握に極力努めるものとする。

第3節 厚生省防災業務計画との関係

地震等の災害に起因する健康危機については、厚生省防災業務計画に沿った総合的かつ計画的な対策の推進に努めるものとする。

第2章 健康危機管理担当部局等における対応

第1節 健康危険情報の収集

(1) 健康危機管理担当部局は、健康危険情報に関する情報収集窓口を設け、情報の広範な収集、分析に努めるものとする。

(2) 原因が不明等の理由で、(1)によっては入手し難い健康危険情報の入手を確保するため、保健医療局において都道府県、医師会等の協力の下に「WISHネット」の活用等により保健所を通じた情報収集に努めるとともに、国立病院部においては国立病院等を通じた情報収集に努めるものとする。

(3) 健康危険情報を入手した部局は、当該情報に伴う対応が想定される関係部局及び関係機関に対し、速やかに当該情報を伝達するものとする。

(4) 原因が不明等の理由で当該情報についての情報収集窓口が明確でない健康危険情報を入手した部局は、厚生省健康危機管理調整会議の主査に連絡

し、主査は当該情報に関する情報収集窓口について調整するものとする。

(5) 健康危機管理担当部局は、その所掌する事務に関わる健康危険情報の危険の程度について、被害の重篤度、規模、治療方法の有無等を勘案して、可能な限り客観的に判断するための方策を講じるものとする。

(6) 緊急な対応が必要な重要な健康危険情報を入手した部局は、その重要度に応じ、速やかに当該情報を厚生大臣まで伝達するものとする。この場合においては、当該情報を厚生省健康危機管理調整会議の主査にも伝達するものとする。

(7) 健康危機管理担当部局は、情報の的確な把握及び対策の検討に資するため、連携して、国立試験研究機関、国外の関係機関（世界保健機関、米国食品医薬品庁、米国防疫センター等）、都道府県、研究者等を通じて広範かつ迅速な情報収集に努めるものとする。

(8) 重大な健康被害が特定の地域に集中して発生した場合には、健康危機管理担当部局は必要に応じ、関係する地方公共団体との連携の下に、現地に職員を派遣し、情報の収集に努めるものとする。

(9) 関係省庁の所掌する事務に関わる健康危険情報については、当該関係省庁に迅速に情報を提供するとともに、密接に情報交換を行うものとする。

第2節 対策決定過程

(1) 健康危機管理担当部局においては、健康危険に関する対策の決定（対策を講じない旨の決定を含む。以下同じ。）を行う場合には、その重要度に応じ、厚生大臣まで伝達した上で決定するほか、必要に応じ、他の関係部局長と協議を行うものとする。この場合においては、当該事項を厚生省健康危機管理調整会議の主査にも伝達するものとする。

(2) 健康危機管理担当部局においては、特に重要な健康危険情報及び対策の決定については、内閣総理大臣まで伝達するものとする。

(3) 健康危機管理担当部局においては、健康危険に関する対策の決定を行った場合には、当該危険がなくなるまでの間は、事案に応じ、監視のための体制を整備し、情報知見の蓄積に努めるとともに、対策決定の諸前提条件の変化に応じて対策の見直しを行うものとする。

(4) 健康危機管理担当部局においては、適時適切な対策の見直しを継続的

に行うため、対策決定の諸前提、判断理由についての資料を適切に管理するものとする。

(5) 健康危機管理担当部局においては、重要な健康危険に関する対策の決定を行った場合には、速やかに、その内容を公開するとともに、特に不確実な情報の下で当該決定を行った場合には、その前提となった知見情報の内容、考慮要因、制約条件等を併せて公表するものとする。

(6) 健康危機管理担当部局においては、健康危険に関する対策の決定に基づき、行政機関、関係団体等に対して指導を行う際には、緊急やむを得ない場合を除き、文書によるものとする。緊急やむを得ず文書によらない場合にあっては、追って文書により指導の内容を明らかにするものとする。

第3節 対策本部の設置等

(1) 重大な健康被害が発生し、又は発生するおそれがある場合には、当該被害の程度、緊急度等を勘案し、厚生大臣の決裁を得て、対策本部を設置するものとする。

(2) 重大な健康被害が特定の地域に集中し、現地における的確な対応のために必要がある場合には、当該被害発生地域の地方自治体との連携の下に、厚生大臣の決裁を得て、現地対策本部を設置するものとする。

(3) 対策本部及び現地対策本部の本部員及び事務局の構成については、事案や状況に応じ柔軟に定めるものとする。この場合においては、事態の推移も想定し、広範囲の部局の職員（試験研究機関等の職員を含む。）により構成するものとする。

(4) 対策本部及び現地対策本部の設置に際しては、対策の実施に係る部局との役割分担のほか、情報集積、対策本部と現地対策本部との連絡、報道機関対応、一般国民の問合わせ対応等の各担当の体制について明確にするとともに、各機関相互の連携に努めるものとする。

(5) 対策本部構成部局間の施策の連携を図る観点から、必要に応じ、対策本部の下に作業班を置くものとする。この場合において、作業班構成員の所属する部局は、作業班構成員が対策本部の業務に専念できるよう努めるものとする。

第4節 研究班及び審議会での検討

(1) 健康危機管理担当部局は、健康危険情報について専門的、学問的観点からの知見の集積を行うため、必要に応じ、学識経験者から構成される研究班を機動的・弾力的に設置するものとする。

(2) 研究班を設置する場合には、設置要綱等において、検討事項の範囲、責務等を明確にするとともに、対策決定に関わるような研究班については、審議会委員の研究班員への任命、研究班における検討状況の適時の審議会への報告を行う等、当該事項を所掌する審議会との連携強化を図るものとする。

(3) 重大な健康への被害の発生が疑われる問題については、健康危機管理担当部局は適宜、関係審議会を機動的に開催し、必要な対策等について意見を聞くとともに、必要に応じ、厚生科学審議会において大局的見地からの審議、提言を受けるものとする。

第5節 健康危険情報の提供

(1) 健康危機管理担当部局は、健康危険情報及び当該情報に関する対応についての情報提供窓口を設けるものとする。

(2) 健康危機管理担当部局は、健康危険に関する国内外の情報について、適宜、報道機関、政府広報、高度情報通信網等を通じて広く国民に対して情報提供するとともに、医療関係団体等を通じて関係者への情報提供を図るものとする。

(3) 健康危機管理担当部局は、都道府県、保健所、地方衛生研究所、国立病院等に対し、「WISHネット」を活用する等により、重要かつ緊急な健康危険に関する情報、講じた対策、治療方法等の情報について、迅速かつ直接に情報提供を行うとともに、必要に応じ、各都道府県担当課長会議等を開催するものとする。

(4) 健康危機管理担当部局は、医療機関等向けに診断・治療方法に関する情報基盤を整備するとともに、重要かつ緊急な健康危険情報、治療方法等の情報について、「緊急ファックス」を活用する等により、医療機関に対し迅速かつ直接に情報提供を行うものとする。

(5) 健康危機管理担当部局が行う市町村に対する情報提供については、原則として都道府県を経由するが、必要に応じ、市町村に対しても直接に行うものとする。なお、都道府県、市町村への情報提供については、必要に応じ、

関連情報を共有すべき自治体内の部局、関係機関を明示するものとする。

(6) 健康危機管理担当部局は、重要かつ緊急な健康危険に関する情報、講じた対策等については、適宜、海外の機関や海外の報道機関に対し、情報提供を行うものとする。

第3章 厚生省健康危機管理調整会議

第1節 目的

健康危機管理担当部局における健康危機管理に関する取組についての情報交換を行うとともに、迅速かつ適切な健康危機管理を行うための円滑な調整を確保するため、厚生省健康危機管理調整会議（以下「会議」という。）を設置するものとする。

第2節 組織

(1) 会議の組織は、厚生省健康危機管理調整会議設置規程に定めるところにより、厚生科学課長を主査とし、厚生科学課に事務局を置くものとする。

(2) 人事異動等により、会議構成員が変更する場合には、前任者は後任者に役割等を十分引き継ぐとともに、主査に報告するものとする。

第3節 業務

(1) 基本指針の作成、実施及び見直しに関し、健康危機管理担当部局間の連絡調整を行うこと。

(2) 健康危機管理担当部局における健康危機管理に関し、定期的に情報交換を行い、必要な調整を行うこと。

ア 健康危機管理担当部局等から提出された健康危険情報及び当該情報に係る対応について、情報交換、評価分析を行うこと。

イ 会議における意見交換に基づき、健康危機管理面での対応（情報収集、研究の実施を含む。）が必要とされる場合には、関係部局の役割分担を含め、主査から健康危機管理担当部局長等に対し必要な要請を行うこと。

ウ 健康危機管理担当部局長は、主査から要請された事項について、対応の具体策及び実施状況を主査に報告すること。

(3) 健康危機管理担当部局における分野別の実施要領の策定等について支援すること。

(4) 健康危機管理業務に従事する職員を対象とした危機管理意識を高めるための研修等の実施を推進すること。

(5) 現に健康被害が発生し若しくは発生の恐れがある場合であって、対応する部局が定まらない場合若しくは複数の部局による総合的な対応が必要であると主査が判断した場合又は健康危機管理担当部局長から要請があった場合、以下の対応を行うこと。

(1) 主査は、当該健康危機事例に関係する部局の幹事等を召集し、関係部局における対応等について情報交換するとともに、関係部局での役割分担を含め、健康危機管理担当部局長等に対し、必要な要請を行うこと。

(2) 特に重大な健康被害が発生し若しくは発生のおそれがある場合においては、主査は直ちに会議を召集し、以下の事項についての検討結果を取りまとめ、対策本部の設置の必要性等について官房長に判断を仰ぐとともに、その結果を事務次官及び厚生大臣に報告すること。

ア 当該健康危機事例に関する情報の整理（被害の状況、過去の事例、病原菌等に関する知見等）

イ 関係課の範囲と状況、応援体制の必要性

ウ 対策本部（現地対策本部を含む。）の設置の必要性、対策本部の構成、対策本部構成部局と対策本部との役割分担、各担当等の体制

（厚生省ホームページより引用）

II 主題講演

1. 犯罪鑑識とガスクロマトグラフィー
(科学警察研究所) 鈴木真一
2. 松本サリン事件における原因物質の検索とその分解物の挙動
(長野県衛生公害研究所) 佐々木一敏

犯罪鑑識とガスクロマトグラフィー

科学警察研究所・化学 鈴木真一

ガスクロマトグラフィー (GC) は従来より、犯罪鑑識に汎用されている機器であるが、この分野でもキャピラリーカラムの導入により理論段数の高度化がはかられ、カラム自体にも、種々の液層が塗布されたものが開発され、近年では、光学分割が可能なカラムも使用されるようになった。

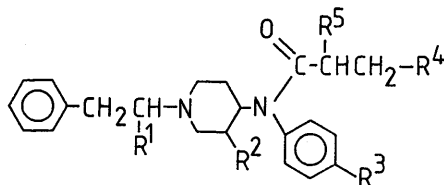
一方、検出器では、水素炎検出器 (FID) 及び電子捕獲型検出器 (ECD) が主に用いられているが、表面イオン化検出器 (SID) や窒素・リン検出器 (NPD)、原子発光検出器 (AED) も一般化している。特殊な検出器としては窒素を多く含む爆薬 (プラスチック爆薬や新規の過酸化物) に特異的な有機窒素物検出器 (TEA) が用いられている。さらに、質量分析計 (MS) やフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を検出器と見なせばオンラインで GC に結合できる検出器の種類も飛躍的に増加している。

一般に犯罪鑑識で取り扱われる試料は、理想的な条件の物はほとんどなく、対象試料量が極めて少なかったり、試料が夾雑物により著しく汚染されている場合がほとんどである。このために、種々の導入法や、前処理が必要となるが、これらの中で、一般的に用いられているものはヘッドスペース法による気化試料の分析 (液-気平衡により気化してきた物質の分析を行う) やキューリーポイントパイロライザーを用いた熱分解法による難揮発性物質フラグメントの分析等がある。

以下、個々の応用例を示す。

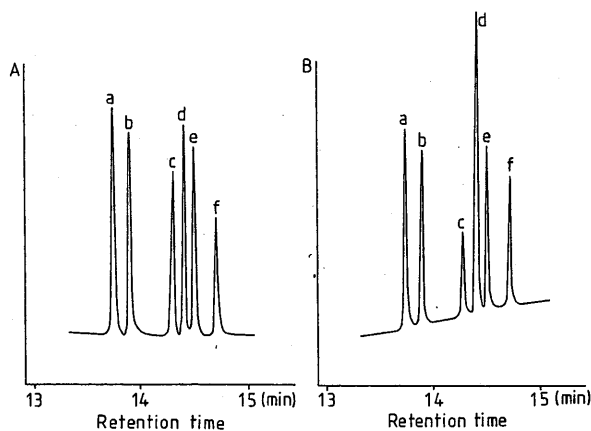
1. 表面イオン化検出器の立体特異性

表面イオン化検出器 (SID) は第三級アミンに特異的な高感度検出器であるとされているが、実際にどの程度の感度向上が認められるか、また、アミノ基周辺の環境による立体障害がどの程度感度の向上に影響するかについての検討を行った。化合物として、規制薬物の一部を修飾した、いわゆる「デザイナードラッグ」の一種である麻酔薬フェンタニルおよびそのメチル化体について FID と SID によるカウント数の比較を行った。



Compound name	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
Fentanyl	H	H	H	H	H
α-Methylfentanyl	CH ₃	H	H	H	H
3-Methylfentanyl	H	CH ₃	H	H	H
p-Tolylfentanyl	H	H	CH ₃	H	H
n-Propylfentanyl	H	H	H	CH ₃	H
i-Propylfentanyl	H	H	H	H	CH ₃

図1 実験に用いたフェンタニル及びそのモノメチル化フェンタニル



Gas chromatograms of monomethylated fentanyl isomers by FID (A) and SID (B). Peaks: a = isopropylfentanyl; b = fentanyl; c = 3-methylfentanyl; d = α -methylfentanyl; e = *n*-propylfentanyl; f = *p*-tolylfentanyl.

図2 FID 及び SID によるガスクロマトグラム

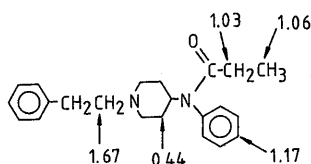
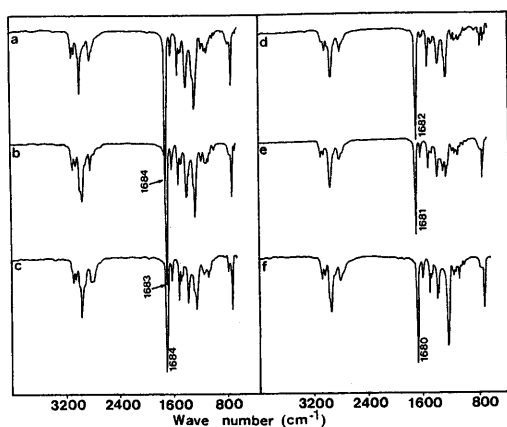


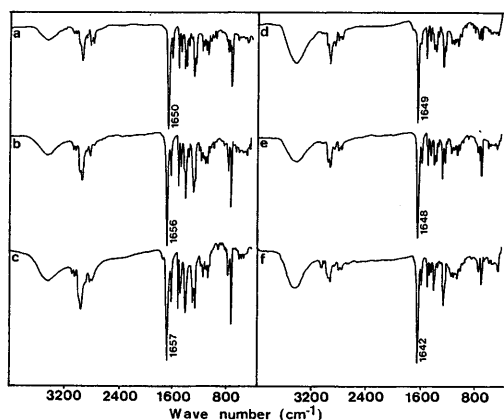
図3 メチル基の導入位置による感度の比較

以上に示したように、メチル基の導入位置によって明らかな感度向上の差異が認められた。さらに、感度が悪化している化合物も認められた。このことは立体選択的な妨害がイオン化金属表面で発生しているためであると考えられた。しかし、立体障害のない化合物では高感度の検出が可能であると考えられた。また、検出器としてFT-IRを用いたGC/FT-IRの場合、固相のスペクトルに比較して気相スペクトルは特徴に乏しく、保持指標などの他の要素を加えなければ実際の分析には使用が難しいことが明らかになった。



Infrared spectra of monomethylated fentanyl isomers in vapor phase. (a) fentanyl, (b) *o*-methylfentanyl, (c) 3-methylfentanyl, (d) *p*-tolylfentanyl, (e) *n*-propylfentanyl, (f) *i*-propylfentanyl.

図4 フェンタニル及びモノメチル化フェンタニルの気相赤外スペクトル



Infrared spectra of monomethylated fentanyl isomers in condensed phase. (a) fentanyl, (b) *o*-methylfentanyl, (c) 3-methylfentanyl, (d) *p*-tolylfentanyl, (e) *n*-propylfentanyl, (f) *i*-propylfentanyl.

図5 フェンタニル及びモノメチル化フェンタニルの固相赤外スペクトル

2. 難揮発性物質分析

(1) 水溶性薬物の薄層クロマトグラフィー及び熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析

犯罪鑑識分野では生体試料として尿を扱うことが多い。そのため相対的に脂溶性の化合物に関しては液-液抽出が可能であるが、水溶性の高いアンモニウム塩などは目的物質の尿からの抽出が難しく、他の方法によりマトリックスからの分離を考えなければならない。このような薬物の中でメチルペナクチジウムがある。構造を下記に示す。

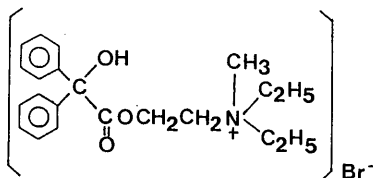
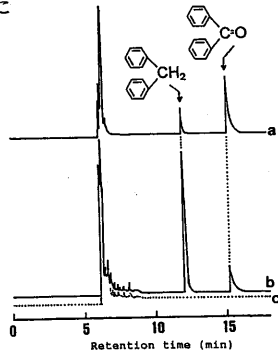


図6 メチルペナクチジウムブロマイドの構造

この化合物は有機溶媒には抽出されてこないために、固-液抽出を行い、薄層クロマトグラフィーにより標準品の Rf 値部分をかき取り熱分解ガスクロマトグラフィーに導入したところ (590度)、熱分解物として、ジフェニルメタンとベンゾフェノンが観察された。これらの熱分解生成物はメチルベナクチジウム標準品の熱分解結果と一致した。また、対照尿の妨害は観察されなかった。このことより、分解生成物から、もとの化合物であるメチルベナクチジウムの含有を推定することが可能であった。この方法は、水溶性の高い他のアンモニウム塩化合物にも応用が可能であると考えられた



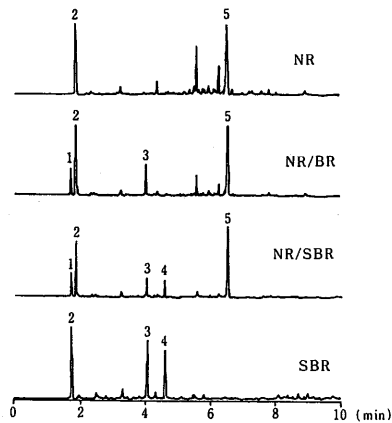
Pyrograms of methylenbenactizium bromide; (a) urine sample effluent, directly pyrolyzed; (b) urine sample effluent, pyrolyzed after PTLC; (c) urine control effluent, pyrolyzed after PTLC.

図7 メチルベナクチジウムのパイログラム

(2) 擦過状付着タイヤゴムの熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析の応用

自動車タイヤゴムは、ひき逃げ事件において現場の路面状あるいは被害者の衣服に極めて微量に擦過状に付着して遺留されることが多く、これらと被疑車両のタイヤとの異同識別は犯罪を立証する上できわめて有力な情報を提供する。タイヤゴムは原料ゴム、加硫剤、補強用充填剤その他配合剤からなる複雑な組成を有する。しかも加硫によるゴム分子の架橋のため各種溶媒に不溶であり、さらにカーボンブラックを多少に含有するため不透明であるなどの分析に不利な特徴を有している。

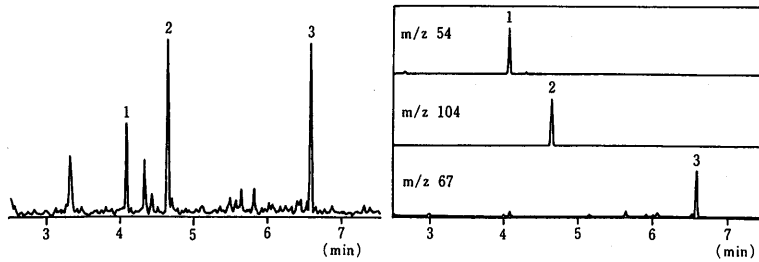
タイヤゴムのパイログラムを図8に示す。



Pyrograms of tire rubbers.
NR: natural rubber, BR: butadiene rubber, SBR
: styrene-butadiene rubber
1: butadiene, 2: isoprene, 3: vinylcyclohexene, 4
: styrene, 5: dipentene

図8 タイヤゴムのパイログラム

この標準品という条件のよいパイログラムからはそれぞれ天然ゴムとブレンドされたゴムや合成ゴムの識別が可能であった。さらに道路表面に付着したブレーキ痕から採取したわずかな試料についてもパイログラム比較からその由来の識別が可能であった。さらに、含有された成分が明らかになったことから、妨害を除くために $m/z54$ (vinylcyclohexene), $m/z104$ (styrene), $m/z67$ (dipentene)を用いたマスクロマトグラムのエリア比をその後の検討に用いることとした。



Pyrogram and its mass chromatogram of a tire containing NR/SBR.
1: vinylcyclohexene, 2: styrene, 3: dipentene

図9 NR/SBR のパイログラム及びマスクロマトグラム

そこで製造メーカーの異なる自動車用タイヤについて比較するために、縦軸に vinylcyclohexene/(vinylcyclohexane+styrene+dipentene)を横軸に styrene/(vinylcyclohexene+styrene+dipentene)を用いた二次元プロットをしてみると道路上から採取された試料についても標準品と同じく異同識別が可能であることが明らかになった。

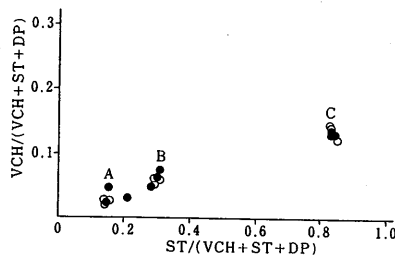
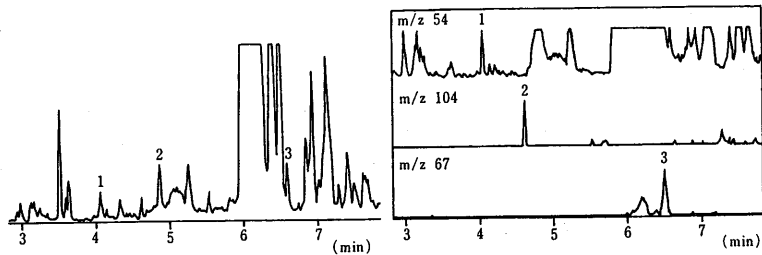


Fig.6 Comparison of the peak area ratios between the tire smears on road and their control tires using automobile A-C.
○: control tire, ●: tire smears on road

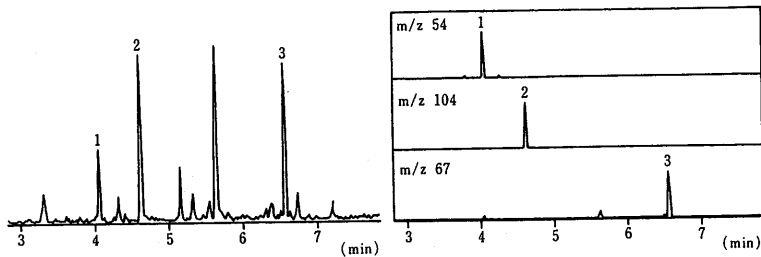
図10 NR/SBR系自動車タイヤの道路表面のブレーキ痕から採取された試料と標準品の比較

しかし、衣類に付着した場合にはパイログラム上の妨害が大きくマスクロマトグラムによる比較が不可欠であった。特にアクリル繊維上に付着した場合の妨害が顕著であり、ポリエステル繊維の場合はほとんど妨害が観察されなかった。綿繊維の場合はその中間であった。アクリル繊維付着の NR/SBR とポリエステル繊維付着の NR/SBR のパイログラムを図 1 1 及び図 1 2 に示す。



Pyrogram and mass chromatogram of tire smear on acrylic.
1: vinylcyclohexene, 2: styrene, 3: dipentene, tire sample: #29

図 1 1 アクリル繊維付着の場合のパイログラム及びマスクロマトグラム



Pyrogram and mass chromatogram of tire smear on polyester.
1: vinylcyclohexene, 2: styrene, 3: dipentene, tire sample: #29

図 1 2 ポリエステル繊維付着の場合のパイログラム及びマスクロマトグラム

(3) 有機窒素物検出器 (TEA) を用いた爆発物高感度検出

有機窒素物検出器 (TEA) は熱分解/化学発光反応を検出に応用した方法である。化学発光とは、化学発光とは分子が化学反応によって生じたエネルギーを吸収して励起された状態から基底状態へ戻る時に発光する現象である。この検出法では光のない状態から光が放出されるため、高い S/N 比をえることが可能であり、高感度分析が可能である。図 1 3 に GC-TEA の構成を示す。

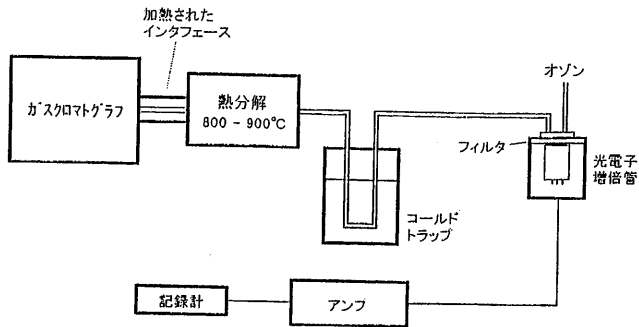
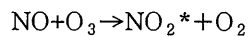


図13 GC-TEAの装置構成

この装置ではGCカラムで分離した各成分を熱分解すると、ニトロ化合物の場合には一酸化窒素 NO が生成する。他の分解生成物はコールドトラップに捕捉されるが、NO は通過し、オゾンを導入した反応容器内で、次のように反応する。



励起状態の NO_2^* が基底状態に戻る際に放出する化学発光を検出する。検出限界は数 pg から ng の範囲である。

以下に、実際の手榴弾 (TNT) 及びプラスチック爆弾 (ヘキソゲン、RDX+TNT) の破片のクロマトグラムを示す。

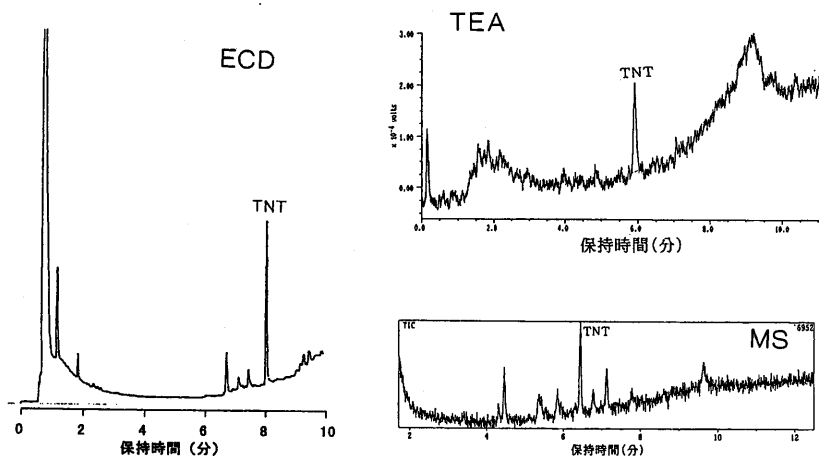


図14 手榴弾破片のTEAによるクロマトグラム

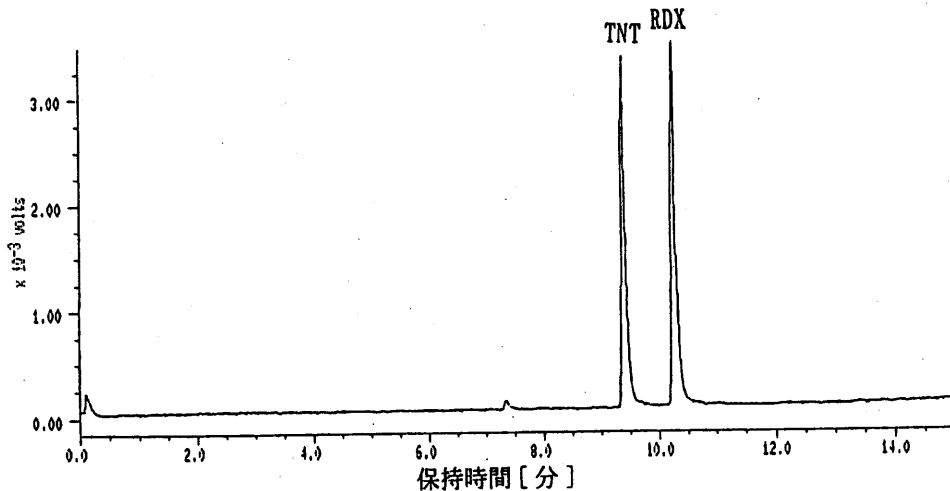


図 1 5 プラスチック爆薬(RDX)を用いた砲弾破片の GC/TEA クロマトグラム

(4) サリン分析への GC/AED の応用

松本サリン事件や東京地下鉄サリン事件では既存の FID では夾雑物による妨害が大き
く、化合物の特定は GC/MS/MS によりおこなわれたが、膨大な試料のスクリーニングには
GC/AED が用いられた。以下に、炭素の発光線 193nm とリンの発光線 186nm で検出した
場合の、クロマトグラムを示す。リンの検出では妨害成分の影響がほとんどみられずサリ
ン及びその分解物であるメチルホスホン酸ジイソプロピルが認められた (図 1 6)。

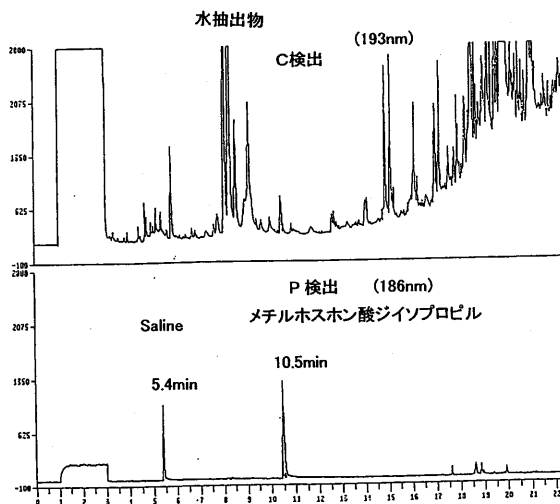


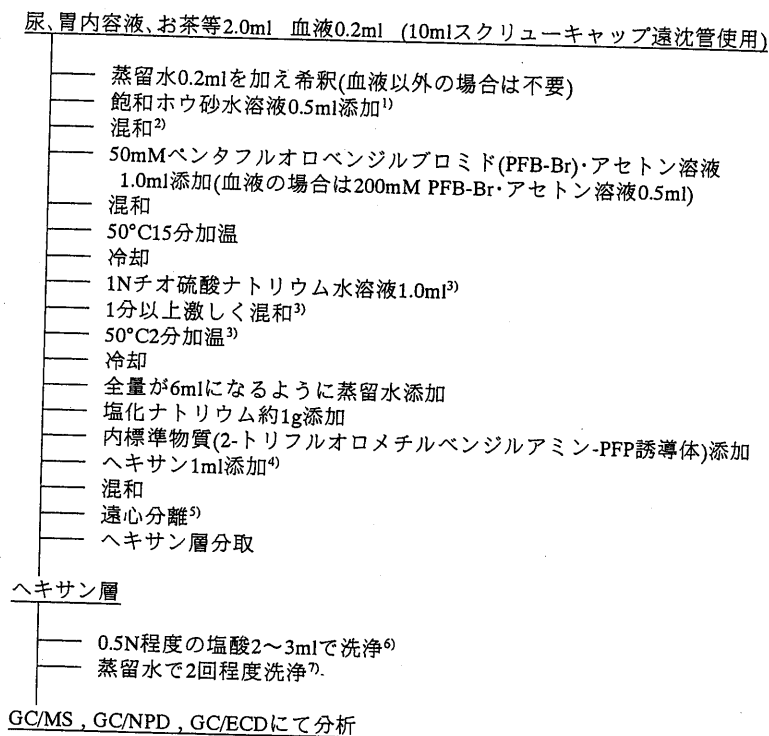
図 1 6 水抽出物の AED によるガスクロマトグラム

(5) 毒物連鎖事件への応用 (アジドイオンの誘導体化検出)

和歌山の毒物混入事件に始まった一連の毒物混入連鎖事件で、種々の物質が混入され

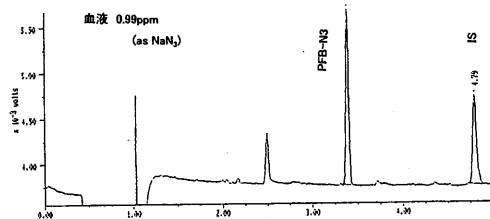
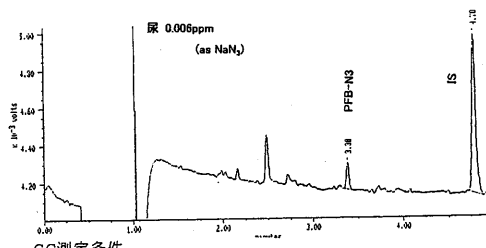
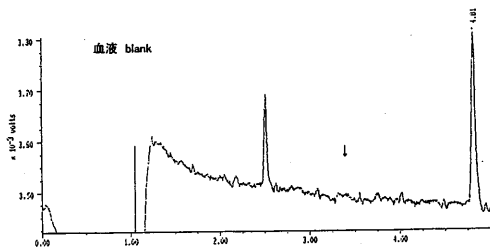
たが、中でも我々にとって初めての体験であったのは、アジ化ナトリウムの混入である。

この種の事件では、混入されている物質を以下に早く特定するかが、後の捜査のみならず、被害者の治療方針への影響など時間との闘いとなる。この化合物はこれまでに食品などへの混入事例がなく、分析方法も未知のものであった。化合物の特定は、X線回折や赤外分光分析により、数時間で終了したが、混入量の定量には PFB 誘導体化ののち、GC/NPD を用いて行った。同時に、MSD を用いることにより構造を確認し、より確実な分析を行った。誘導体の調製法及び抽出法を図 17 に、血液添加実験の結果 (GC/NPD) の結果を図 18 に GC/MS の結果を図 19 に示す。



- 1) 15%メタホウ酸ナトリウムでも可。
- 2) 定量的に誘導体化させるために、アルカリ性であることを確認する。
- 3) PFB-Brとペンタフルオロベンジルアジド(PFB-N₃)は、GCの保持時間が近接するので、これらの操作によりPFB-Brを除去する。
- 4) PFB-N₃は濃縮操作により揮発するため、後に濃縮する可能性がある場合は、石油エーテル等の低沸点溶媒を用いた方がよい。
- 5) 得られた上澄液で、GC/NPDによるスクリーニング可能。
- 6) 副生成物のペンタフルオロベンジルアミン類を除去する。
- 7) 副生成物のペンタフルオロベンジルアルコールを除去する。

図 17 アジドイオンの誘導体化及び抽出



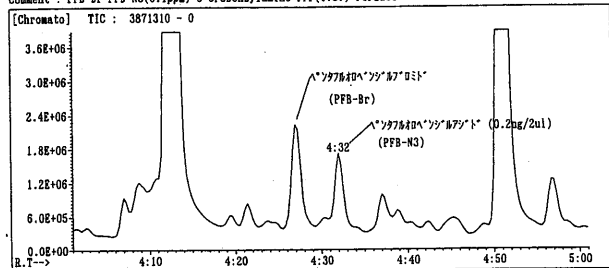
GC測定条件

Instrument : HP6890GC
 Column : HP-5 (0.53mm i.d.X15m, Film Thickness : 1.5μm)
 Oven : 80°C - 10°C/min. - 200°C
 Carrier gas : He (Constant flow 6.0ml/min.)
 Injection : Direct, vol. 0.5μl, 1.6mm i.d. liner, temp. : 200°C
 Detector : NPD, temp. : 280°C

図 1 8 NaN₃の GC/NPD の結果

C:\VLCY\W3TEST55.SPA 88/08/23 10:52:04

Comment : PFB-Br PFB-N3(0.1ppm) o-CF3Benzylamine-PPF(I.S.) PSPLESS



GC/MS測定条件

Instrument : HP6890GC, JMS-AMIII15(Quadrupole Mass Spectrometer)
 MS system
 Ionization Method : Electron Impact Method (Current : 300μA, Energy : -70eV)
 Detection Gain : 650V
 Scan Time : 200msec.
 Source Temp. : 210°C
 Interface Temp. : 250°C
 GC system
 Column : HP-5MS (0.25mm i.d.X20m, Film Thickness : 0.25μm)
 Oven : 40°C(1min.)-30°C/min.-90°C-10°C/min.-130°C-30°C/min.-300°C(5min.)
 Carrier gas : He (Constant flow 1.0ml/min.)
 Injection : Pulsed splitless (Pulse time : 1.0min., Purge time : 0.7min.), vol. 2μl, 4.0mm i.d. liner, temp. : 250°C

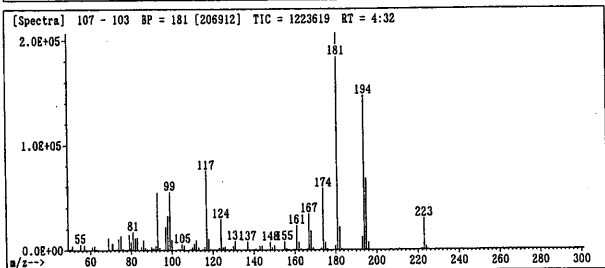


図 1 9 GC/MSD によるアジドイオンの特定

- ③ A × 有機リン系化合物(モノ)イソプロピル (IPMPA) は有機リン系化合物の合成が可能
 完全なものは作れない
 ② ① にはサリンの合成は苦しい点、(濃度の高い場合、2-トリス(2,2,2)トリフルオロエチルアセチルアセチル) 試料
 ② ① 一般に緊急に有害な化合物と比較的時間がかかり、しかも高純度の合成(原因究明、重症の前例)がある
 かもしれないが、前者の場合の分析は

松本サリン事件における原因物質の検索とその分解物の挙動

① ② ③ は果敢に
 2-トリス
 前者の理由を分析し
 者用器に迅速に
 合成する方法

TH-1の分解
 60℃で2時間

FID, MS
 GC/MS/MS
 2-トリス(2,2,2)トリフルオロエチルアセチルアセチル

長野県衛生公害研究所
 佐々木 一敏

- ① ② ③ 他、労働施設付近の
 工場の場合 100%の割合
 至る所? 情報交換 前例調査

2-トリス(2,2,2)トリフルオロエチルアセチルアセチル

1 緒言

1994年6月27日深夜、長野県松本市で発生した有毒ガス中毒事件(いわゆる松本サリン事件)は、翌年3月の東京地下鉄サリン事件やその後のオウム真理教が絡む数々の事件の発端となった事件であった。本事件に際し、当所では生活環境保全の立場から原因物質の検索にあたり、原因物質として有機リン系の神経ガス、サリン(Isopropyl methyl phosphonofluoridate)を推定した。

また、事件後、サリンの加水分解物 Isopropyl methylphosphonic acid (以下 IPMPA)、Methylphosphonic acid (以下 MPA) の分析法について検討し、事件から1年を経過した時点でも現場周辺の土壌からはこれら加水分解物が検出されることを確認した。更に、事件被害者の尿中濃度を測定し、事件被害者の被曝量の推定を試みたのでこれらの経過について報告する。

2 原因物質の検索

2-1 調査試料

事件現場周辺の見取り図を図1に示す。検索試料として事件翌日(事件発生から約12時間後)に二つの池(P1、P2)の水、池に供給されている地下水及び被害にあった民家の室内空気採取した。なお、水試料は褐色のねじロビンに、室内空気はテフロンコーティングしたダイアフラムポンプを介してSOLのテドラーバッグに採取し、実験室に搬入した。

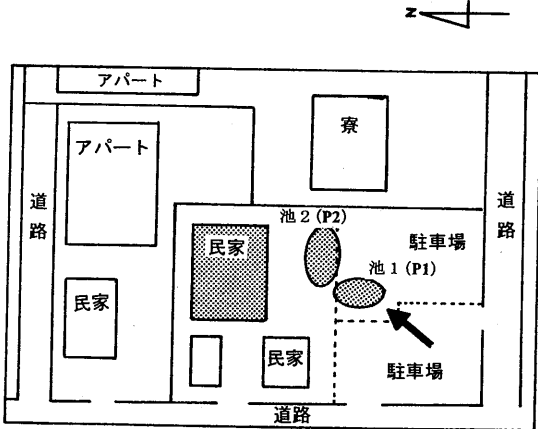


図1 事件現場付近の見取り図
 影部は採取地点

2-2 検索

2-2-1 試料の前処理

最初に低沸点有機化合物を想定し、水試料についてヘッドスペース GC/MS 及びページ&トラップ GC/MS による検索を行ったが原因と考えられる物質は確認されなかったため、ジクロロメタンを用いた溶媒抽出を行った。また、空気試料はテドラーバッグから SEP-PAK C18 カートリッジに吸着捕集した後アセトンで溶出した。両

試料の前処理過程を図. 2 に示す。

2-2-2 GC-FPD によるスクリーニング

事件被害者の症状は縮腫、赤血球アセチルコリンエステラーゼ値の低下等有機リン剤による中毒症状と類似しているとの情報 (Morita et al. 1995) が病院関係者から得られていたので、GC-FPD による有機リン系物質のスクリーニングを行った。試料 P1 から得られたガスクロマトグラム及び測定条件を図 3、表 1 に示す。

ガスクロマトグラムには有機リン系物質と考えられる二つの強いピークが認められ、これらのピークは P2 及び室内空気からも検出されたが、ピーク強度は P1 に比べかなり弱かった。また、池に供給されている井戸水からは検出されなかった。室内空気中のガスクロマトグラムを図 4 に示す。

2-2-3 GC-MS (EI) による測定

試料 P1 から得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) 及び測定条件を図 5、表 2 に示す。TIC には三本の強いピークがみられた。ピーク 1、3 の質量スペクトルを図 6 に示す。各質量スペクトルを装置付属のライブラリー (NIST) と比較した結果、ピーク 1 は Isopropylmethyl phosphonofluoridate (sarin, MW=140)、ピーク 3 は Diisopropyl methylphosphonate (以下 DIMP, MW=180) が検索された。なお、ピーク 2 は検討の結果、アセトンの二量縮合体である 4-hydroxy-4-methylpentanone (MW=116) と推定され、これは前処理過程で使用した溶媒によると考えられたので以下の議論では省略する。

ピーク 1 及びピーク 3 が検索どう

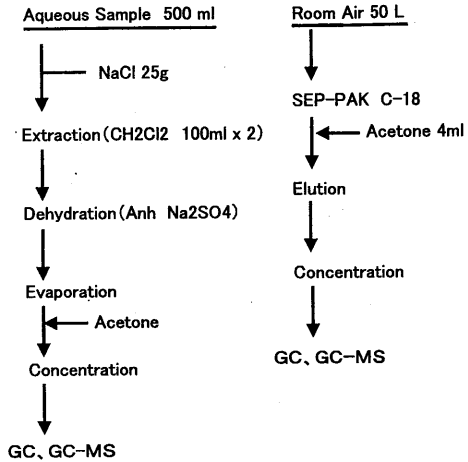


図 2 試料の前処理

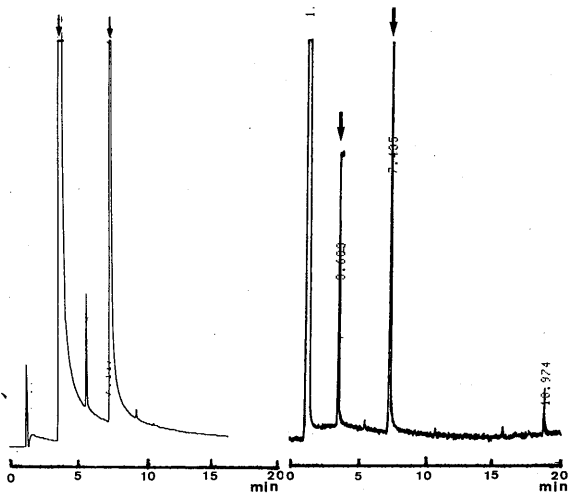


図 3 池水(P1)のガスクロマトグラム(GC-FPD) 図 4 室内空気中のガスクロマトグラム(GC-FPD)

表 1 GC-FPD (P) の測定条件

Column	: TC-1701, 0.53mm x 30m, df 1um
Temp.	: 80℃(1min) → 5℃/min → 270℃
Inj. Temp.	: 230℃, Det. Temp: 250℃

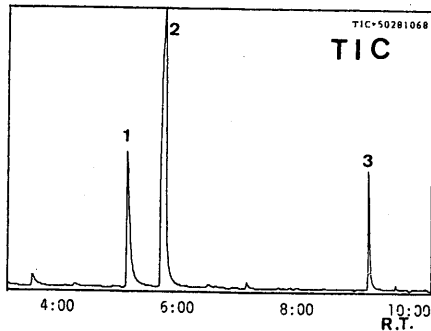


図5 池水(P1)のTICクロマトグラム(EI)

表2 GC/MS(EI)の測定条件

Column	: TC-1701, 0.32mm x 30m, df 0.25um
Temp.	: 40 ℃(2min) → 5 ℃/min → 60 ℃ → 20 ℃/min → 150 ℃ → 10 ℃/min → 270 ℃
Inj. Temp	: 230 ℃, Carrier Gas : He 35kPa
Source Temp	: 210 ℃, Electrom Volt : 70V

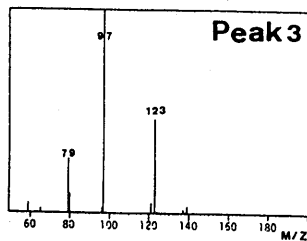
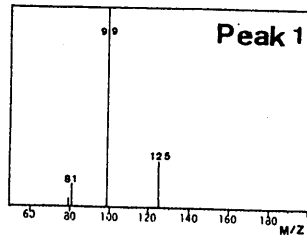


図6 ピーク1及び3の質量スペクトル(EI)

りにそれぞれサリン、DIMP とすれば両者とも質量スペクトルには分子イオンはみられず、主なフラグメントはピーク1では $125=[M-CH_3]^+$ 、 $99=[CH_3POOH+H]^+$ 、ピーク3では $123=[CH_3PO(OH)OC_2H_5+H]^+$ 、 $97=[CH_3PO(OH)_2+H]^+$ に帰属すると推定される (Sin-Ren A.C., etc., 1987)。

なお、P1と同様にP2及び室内空気からもピーク1、3が検出されたが井戸水からは検出されなかった。

2-2-4 GC-MS(CI)による測定
測定条件、TIC及び各CI質量スペクトルを表3、図7、8に示す。ピーク1にはM/Z 141、ピーク3にはM/Z 181に強いフラグメントがみられ、これらがCI反応によって生じた擬分子イオン(MH+)と考えるとピーク1の分子量は140、ピーク3は180となり、それぞれサリン、DIMPの分子量と一致した。

その他の主なフラグメントの帰属はピーク1のM/Z 99及びピーク3のM/Z 97はそれぞれEI質量スペクトル

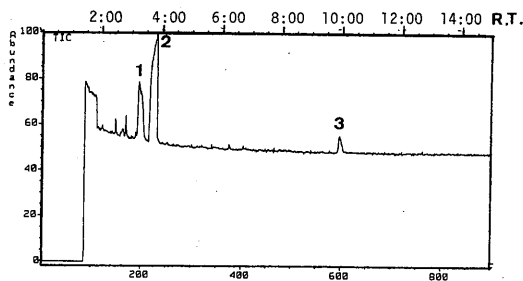


図7 池水(P1)のTICクロマトグラム(CI)

表3 GC/MS(CI)の測定条件

Column	: DG-5, 0.32mm x 30m, df 0.25um
Temp.	: 40 ℃(2min) → 5 ℃/min → 270 ℃
Inj. Temp	: 230 ℃, Carrier Gas : He 50kPa
Source Temp	: 250 ℃, Electrom Volt : 250V
Reagent Gas	: iso-Butane

の場合と同じ $[\text{CH}_3\text{POOH}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2+\text{H}]^+$ 、ピーク3のM/Z 139は $[\text{MH}-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ と考えられる。

2-2-5 リテンションインデックスの比較

ピーク1について数種類のカラムについて求めたリテンションインデックス (PTRI) を文献値 (Hancock jr. and Peters g.r., 1991) と比較した結果を表4に示す。各カラムともピーク1のPTRIは文献値のサリンと良く一致した。

2-2-6 生物試験

2-2-2～2-2-5の結果から測定試料中に2種類の有機リン化合物を特定したが、本事件の原因物質は毒性等から考えてサリンと推定され、DIMPはサリンの生成最終段階での副生成物と考えられた。

そこで、メダカ及びあかひれを用いて池水の毒性試験を行った。メダカの結果を表5に示す。なお、対照として池に供給されていた地下水を用いた。

試料P1の100mlを200mlのビーカーに取り、水温を25℃に調整した後、各ビーカーにメダカ、あかひれをそれぞれ5匹投入し、状態を目視で観察した。P1では投入後約8分で異常な状態を示すものが現れ、メダカは約1時間、あかひれは約2時間で5匹全部が死亡した。対照とした地下水では3時間後でも全く変化はなかった。なお、死亡した魚の大部分は体が左右に湾曲した状態を示していた。

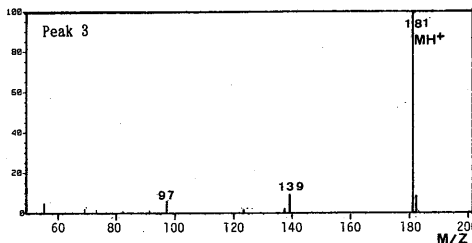
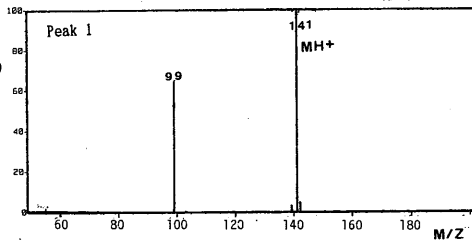


図8 ピーク1及び3の質量スペクトル(CI)

表4 リテンションインデックス (PTRI) の比較

液相	測定値	文献値*
Dimethylpolysiloxane 系 (DB-1)	—	789.1 ± 0.1
(5%-Phenyl)-Methyl- Polyciloxane系 (Ultra #2, DB-5)	818.9 ± 0.2	817.0 ± 0.4
14%-Cyanopropylphenyl)- Methylpolyciloxane 系 (TC-1701, DB-1701)	954.4 ± 0.6	954.5 ± 0.5
Polyethylene Glycol 系 (DB-WAX, DB-WAX)	1297.0 ± 0.4	1296.6 ± 0.1

* J.R. HANCOCK and G.R. PETERS : J. Chromatogr., 249-257, 1991

表5 メダカの観察結果

経過時間(min)	池の水	地下水
0	投入(5匹)	投入(5匹)
8	ケイレン様の泳ぎ	変化なし
10	1匹目が瀕死状態	変化なし
11	2匹目が瀕死状態	変化なし
13	3匹目が瀕死状態	変化なし
17	4匹目が瀕死状態	変化なし
24	5匹目が瀕死状態	変化なし
45	2匹が死亡	変化なし
60	5匹全部が死亡	変化なし
120	—	変化なし

3 サリン分解物の測定

サリンは環境中で比較的早く加水分解し、IPMPA、MPAに変化する(図9)が、これらは極性が強く、かつ不揮発性であるため土壌中等に長期間残留する(Black et.al. 1993)ことから、環境中でのこれらの存在は sarin が過去に使用されたことの証明になり得る。そこで、事件から約1年後、現場周辺の土壌を採取しこれら分解物の測定を試みた。また、同じ頃、信州大学医学部の衛生学教室から同教室に保管されていた事件被害者の尿についてサリン代謝物の測定を依頼されたので平行して検討を行った。なお、標準物質としてMPAはAldrichより入手したがIPMPAは入手不

可能であった。しかし、事件直後に採取した池水には両者ともかなり高濃度で含まれることが解ったので分析法の検討にはこの水を用いて行った。

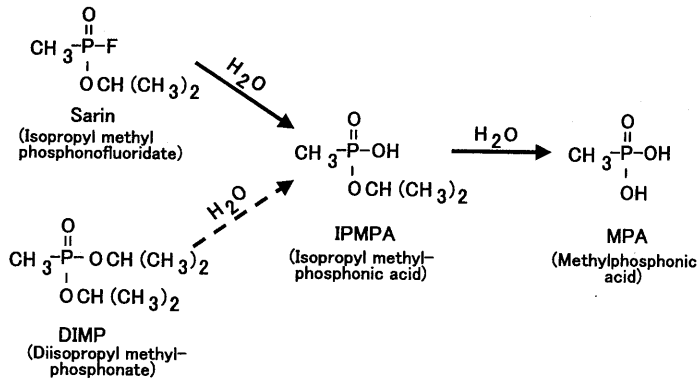


図9 SARINの加水分解

IPMPA、MPAは極性が強く、かつ不揮発性であるため、分析法としてはHPLC(Bossle et al. 1987)あるいは誘導体化によるGC、GC/MS分析が報告されている。誘導体化としてはメチル化(Tomes et.al 1989)、トリメチルシリル(TMS)化(D'Agostino et.al. 1992)、tert-ブチルジメチルシリル(TBDMS)化(Black et.al 1993)等が報告されているが、検討の結果、誘導体化物の安定性等から、TBDMS化を採用することとした。

3-1 試料の前処理
各試料の前処理のフローシートを図10に示す。

水試料(50ml以下)はODSカラムで低極性の物質を除去後、強酸性の陽イオン交

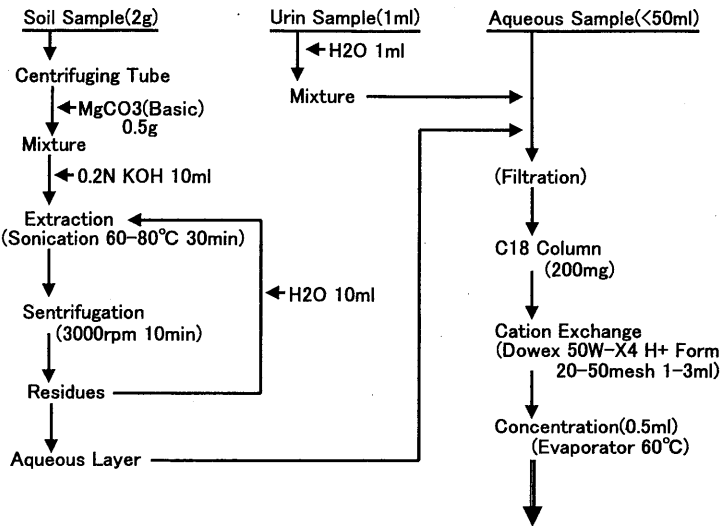


図10 抽出及び前処理のフローチャート

換樹脂 (Dowex 50w-x4) で金属イオン類を除去、ロータリーエバポレータで約 0.5ml まで濃縮し誘導体化へ、また尿サンプル (1ml) は純水で 2 倍に希釈後、水試料と同様に処理した。

土壌試料 (2g) は塩基性炭酸マグネシウムを加えて混合後、0.2% KOH 溶液 10ml で超音波抽出 (60-80 °C、30min) した。遠心分離 (3000rpm、10min) 後、上澄液を取り、残査は 10ml の純水で再度超音波抽出した。抽出液を前者と合わせ、以後水試料と同様に処理した。

3-2 TBDMS 誘導体化

TBDMS 誘導体化のフローシートを図 11 に示す。

3-1 で得られた濃縮液を THF (0.5ml、3 回) で反応バイアルに移し、濃縮乾固した。THF 1ml、ピリジン 20 μ l、MTBSTFA (N-methyl-N-(tert-butyl)dimethylsilyl-trifluoroacetamide) 100 μ l を加えた後、還流冷却器を取り付け、90 °C で 45 分間反応させた。冷却後 5% (w/v) NaCl 溶液 10ml、n-ヘキサン 1ml を加え、1 分間振とうした。静置後、n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、GC-MS、GC-FPD (P) で測定した。

IPMPA、MPA の TBDMS 化物の EI 質量スペクトル及び本法で処理した池水試料のマスクロマトグラムを図 12、13 に示す。

3-3 土壌試料の測定結果

IPMPA、MPA の土壌からの抽出に Black らは精製水を用いているが、MPA を用いて行った添加回収試験では腐食質の多い土壌等からはほとんど回収されなかった (表 6)。そこで抽出にアルカリ溶液を用い

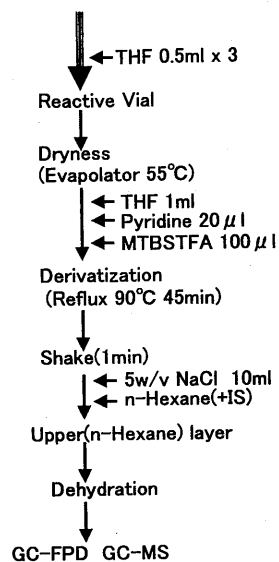


図 11 誘導体化のフローチャート

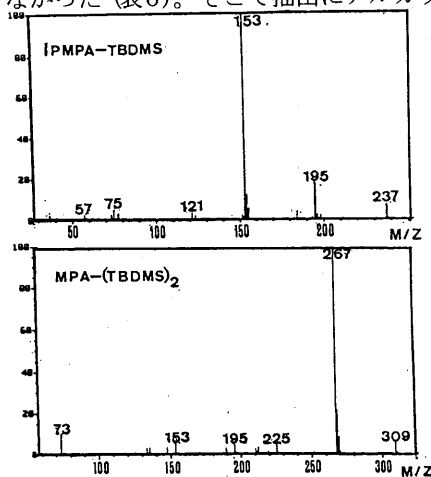


図 12 TBDMS化物のEI質量スペクトル

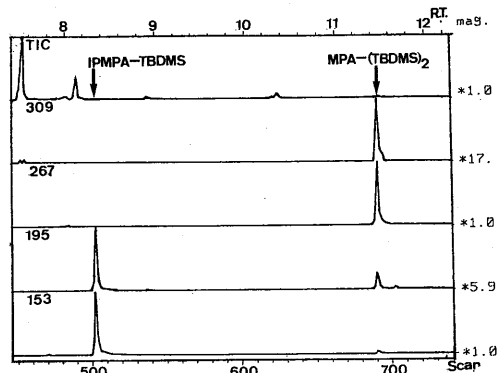


図 13 池水(P1)のマスクロマトグラム

たが、この場合は多量の腐食質が溶出し、後の操作の妨害となるため、塩基性炭酸マグネシウムを添加し、腐食質の溶出を抑制した。本法での回収率（ローム土 2 g に MPA 2.5 μ g 添加）は約 30% 程度とまだ低かった（表 7）が、ppm オーダーで存在すれば定性的な測定は十分可能であり、松本の事件でサリンが噴霧されたとされる駐車場周辺で事件から 1 年後に採取した土壌からは、明らかに MPA が検出された。駐車場の土壌抽出物のマスクロマトグラムを図 14 に示す。

なお、本法のような Mg 存在下でのアルカリ抽出では IPMPA が MPA に加水分解されると考えられるため、IPMPA を対象とする場合は検討の余地があると考えられる。

3-4 サリン被曝量の推定

本法によりコントロール尿に MPA を添加して行った回収結果を表 8 に、池水を添加した場合の再現性の測定結果を表 9 に示す。いずれも n=3 であるが、MPA の回収率は約 90% であり、IPMPA、MPA とも繰り返し再現性の CV 値が 10% 以下とほぼ満足できる結果であった。

表 8 尿への MPA 添加回収結果

n	添加量 (μ g)	回収量 (μ g)	回収率 (%)	CV (%)
1	0.5	0.40	80	
2	0.5	0.46	92	
3	0.5	0.48	96	
平均	0.5	0.45	89	9.3

表 9 尿に池水(P1)を添加した場合の再現性
(尿 1ml + 池水 1ml)

n	IPMPA		MPA	
	ISとの面積比	CV (%)	ISとの面積比	CV (%)
1	0.23		0.24	
2	0.25		0.24	
3	0.22		0.25	
平均	0.23	6.9	0.24	2.9

表 6 H₂O 抽出による土壌添加回収結果
添加量 MPA 2.5 μ g, n=2

土質	回収量 (μ g)	回収率 (%)
砂	0.83	33
黒ぼく土	0.17	7
ローム土	0.04	2

表 7 アルカリ抽出による土壌添加回収結果
添加量 MPA 2.5 μ g, n=3

土質	回収量 (μ g)	回収率 (%)	CV (%)
ローム土	0.7	27.9	14.3

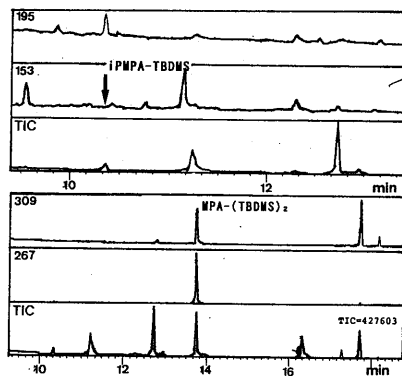


図 14 駐車場土壌抽出物のマスクロマトグラム

図 15 に事件被害者の事件翌日の尿 (a)、コントロール (b)、池水添加 (コントロール 1ml + 池水 1ml (c)) の GC-FPD (P) クロマトグラムを示す。被害者の尿からは明らかに IPMPA、MPA が検出されたが、両者のピーク強度比は池水ではほぼ 1 : 1 なのに対し、被害者の尿では IPMPA の比率が高いのが特徴的であった。

IPMPA のスタンダードが入手できなかったため、正確な濃度評価はできないが、表 10 に示すように有機リン系農薬 9 種について求めたリン 1 原子当たりの FPD 相対感度 (表の感度比は DDVP を

1とした相対感度を示す)は0.8~1.2の範囲にあることから、分子構造の比較的似かよった物質のリン1原子当たりのFPD相対感度には大きな差はないと考えられる。そこでIPMPA及びMPAのP原子当たりの相対感度が同じと仮定して、MPAの検量

表10 有機リン系農薬のFPD相対感度

物質名	Mwt	Pwt/Mwt (A)	Peak Area 0.2ng(B)	相対感度 A/B	感度比
DDVP	220	0.141	16700	118440	1.00
Ethoprophos	242	0.128	11600	90625	0.77
Diazinon	304	0.102	14700	144118	1.22
IBP	288	0.108	13100	121296	1.02
Pirimiphos-methyl	305	0.102	11100	108824	0.92
Chlorpyrifos	350	0.089	13000	146067	1.23
Methyl-Parathion	263	0.118	13490	114322	0.97
MEP	277	0.112	10800	96429	0.81
Parathion	291	0.107	14200	132710	1.12

線から両者の濃度を求めた被害者の事件後1週間の尿中濃度の経日変化を図16に示す。

図にみられるように、IPMPA、MPAとも尿中濃度は指数関数的に減少し、MPAは事件後約3日、IPMPAは約7日で検出限界以下となった。図から求めた1日毎の濃度とそれぞれの日の尿量から算出した事件後1週間の総排泄量は、IPMPAは2.09mg、

MPAは0.54mgであり(表11)、これらをサリンに換算すると約2.7mgであった。

本事件での被曝は主に呼吸によると考えられるが、ヒトの経気道半数致死量は濃度と暴露時間の積で約100mg分/m³(国連事務総長報告

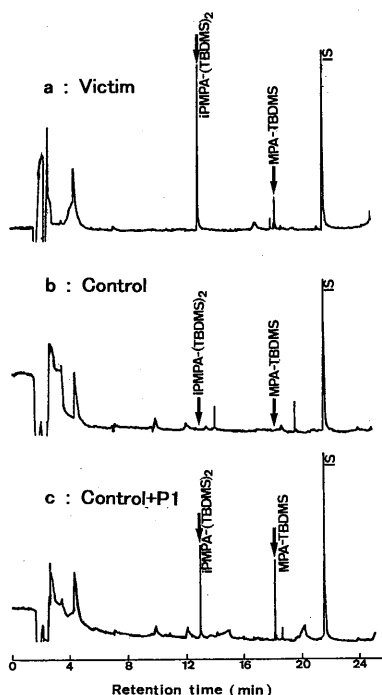


図15 尿中TBDMS化物のガスクロマトグラム

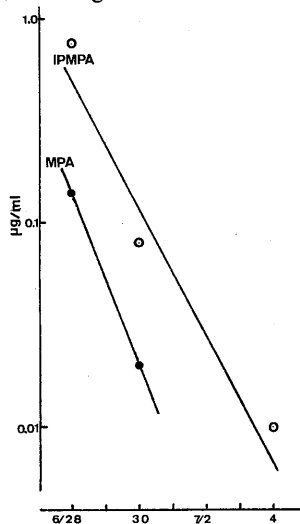


図16 尿中濃度の経日変化
1994. 6. 28- 7.04

1970)と報告されており、これは絶対量に換算すると約1mgとなる。測定値はこの値と比べるとかなり高いが、SARIN生成時の副生成物と考えられ、同様に加水分解してIPMPA、MPAを生成するDIMPが図4に示したように室内空気中にはサリンよりも高濃度で存在していたと考えられる。仮に被害者の尿中から検出された

表11 IPMPA及びMPA排泄量

	尿量 (ml)	iPMPA		MPA	
		濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	排泄量 (μg)	濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	排泄量 (μg)
6/28	1868	0.50	934	0.14	261
6/29	2500	0.25	625	0.05	130
6/30	2095	0.12	251	0.02	42
7/01	2535	0.06	152	0.01	18
7/02	2200	0.03	64	—	—
7/03	2200	0.01	31	—	—
7/04	500	0.01	4	—	—
計			2091		541

IPMPA、MPA濃度に、サリン及びDIMPが図4に示したクロマトグラムのそれぞれのピークの強度比と同じ割合で寄与していたとすれば被害者の実際のサリン吸入量は約0.83mgと計算され、ほぼヒトの経気道半数致死量に近い値となる。実際、この被害者の事件直後の赤血球アセチルコリンエステラーゼ値が0.1ユニット以下とかなり重症であったことからみてほぼ致死量に相当する被爆を受けたと考えられていたが、分析値から推定した結果もほぼそれを裏付ける結果となった。

4 結語

以上、1994年6月に長野県松本市で発生したいわゆる松本サリン事件に際し、当所が行った原因物質の検索経過とその後に行ったサリン加水分解物の分析結果について記述した。

原因物質の検索結果は、事件、事故の両面が考えられた中、所内の多くのスタッフが関わった全所的な対応の成果であり、またこの間、国立衛生試験所、科学技術振興事業団(JICST)等多くの機関から情報や文献の検索・提供をいただいた。この場を借りて関係機関の方々に御礼を申し上げるとともに、このような連携が原因究明に繋がった大きな要因の1つであったと改めて感じるところである。

参考文献

- Morita H. et al. ; Sarin poisoning in Matsumoto, Japan, *The Lancet*, **346**, 290-293 (1995).
 Sin-Ren A. C. et.al. ; Synthesis of specific labelled [methyl-14C] sarin, *J. Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, **XV**, No.5, 483-495, (1987).
 Hancock J. R. and Peeters G.R. ; Retention index monitoring of compounds of chemical defence interest using thermal desorption gas chromatography, *J. Chromatogr.* **538**, 249-257 (1991).
 Black R. M. et.al. ; Application of gas chromatography-mass spectrometry and gas

- chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of chemical warfare samples, found to contain residues of the nerve agent sarin, sulphur mustard and their degradation products, *J. Chromatogr. A*, **662**, 301-321, (1993).
- Bossle P.C. ; Analysis of alkyl methylphosphonic acids in aqueous matrices by ion-pair reversed-phase ion chromatography, *J. Chromatogr.*, **407**, 399-404 (1987).
- Tornes T. A. and Johnsen B.A. ; Gas chromatographic determination of methylphosphonic acids by methylation with trimethylphenylammonium hydroxide, *J. Chromatogr.*, **467**, 129-138, (1989).
- D'Agostino P.A. and Provost L.R. ; Determination of chemical warfare agents, their hydrolysis products and related compounds in soil, *J. Chromatogr.*, **589**, 287-294, (1992).
- ウ・タト国連事務総長報告、外務省国際連合局訳；化学・細菌（生物）兵器とその使用の影響、p134、大蔵省印刷局（1970）。

III 技術講演

1. ポータブルGC/MS HAPSITE
(ライバルト) 奥田泰資
2. 可搬型GCMS VIKING 573 の紹介
(ニューリー・インスツルメンツ) 中川秀樹
3. ポータブルGCによる可燃性ガスなどのオンサイト迅速分析
(ハークンエルマー) 世古民雄
4. EGIS麻薬、爆発物探知機の有効性について
(日本サーモエレクトロニクス) 清水 明
5. PAS技術を用いた携帯型分析器による有害ガス測定
(松下インターテック) 杉野晃男

ポータブル GC/MS HAPSITE™ の紹介

ライボルト株式会社
奥田 泰資

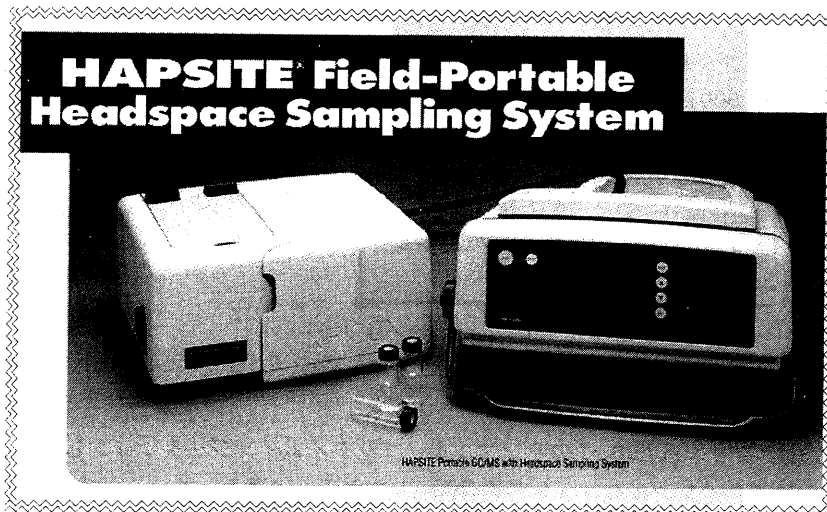
はじめに

本 HAPSITE™ は、世界で唯一のポータブル GC/MS であり、機動性に優れ、かつラボレベルの分析ができる装置である。この機動性を活かした使用方法としては、実績から大きく以下の4つに分類できる。

- 環 境 — 土壌汚染調査、地下水分析、発生源分析
- プロセス — 材料、製品の品質管理、コンタミネーション
- 緊急対応 — 化学兵器、漏洩事故、悪臭問題
- 有害物質 — 受入、廃棄時の定性、取り扱い

本装置の測定対象物質は、大気中の揮発性有機化合物 (VOC) で、試料が水、土壌の場合にはオプションのヘッドスペースサンプラーを使用する。

今回は講演主題である、「人命に係わる危機管理における化学分析の役割と実際」に関連するテーマとして緊急対応に焦点をあて、本 HAPSITE の紹介をする。



ヘッドスペースサンプラーと HAPSITE の概観

装置の概要

本装置は、図-1に示すように試料採取用のプローブとポンプ、サンプルループ、ガスクロマトグラフ(GC)、四重極質量分析計 (MS) で構成され、これの稼動に必要な、バッテリー、キャリアガス、MS 校正用ガス (GC 分析用内部標準ガスとしても使用)、真空ポンプ (NEG ポンプ) が、全て本体内に収納できる構造になっている。

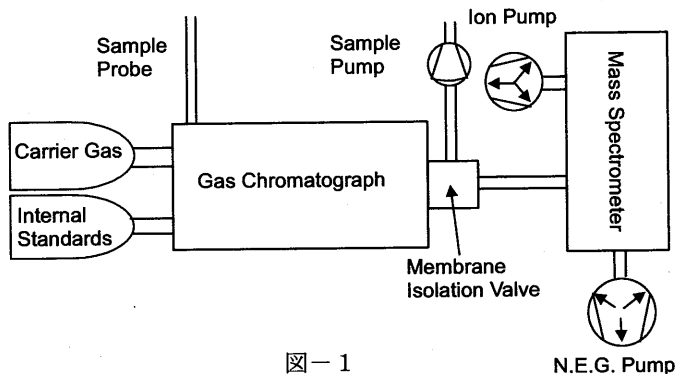


図-1

運搬時の振動、衝撃にも強く、雨天での使用、更に汚れた場合は水洗いも出来るように設計されている。勿論、移動しながらの測定も可能である。

大気試料はサンプルプローブ、サンプルループを通してサンプリングポンプで吸引される。その後のキャリアガスおよび試料の流れは図-3に示すようになっている。

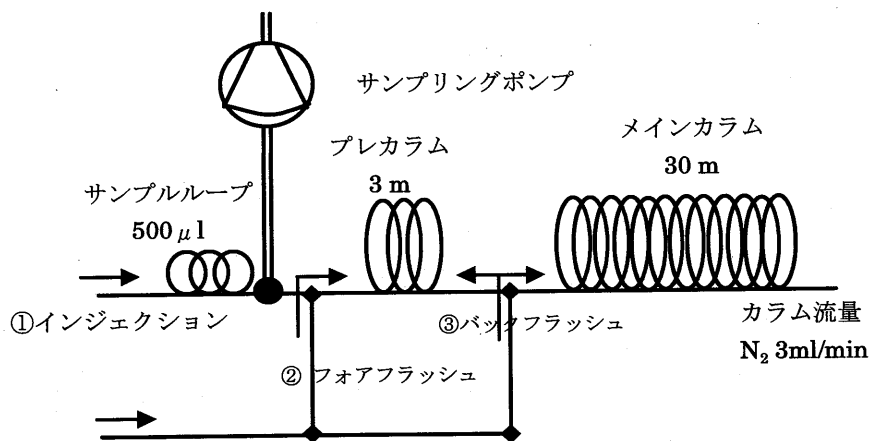


図-3

インジェクションは 500 μ l のサンプルループをタイムインジェクションしている。通常は 4 秒間のインジェクションで約 200 μ l をカラムに導入している。フォアフラッシュの時間は、どの化合物まで測定したいかによって決定する。例として 60 秒の設

定をするとリテンションタイム 10 分以降の高沸点成分をバックフラッシュすることができる。フォアフラッシュの後および待機状態では、バックフラッシュのモードになっており、連続測定が可能となっている。

図-4 に示すように GC-MS インターフェイスは、ポリジメチルシロキサン製メンブレンを使用している。この材質はカラムの液層と同質のものでキャリアガスを通し難く、分離されてきた有機化合物は通し易いという性状を持っている。反面、極性化合物に対しては、透過効率が悪く検出限界があがるという短所もある。

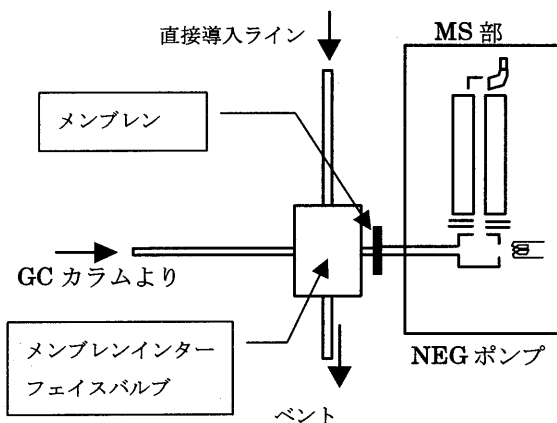


図-4

真空ポンプは Non-Evaporable Getter (NEG ポンプ) と呼ばれるものを使用している。これは温度を上げることで、不活性ガス以外のガスを積極的に本体に取りこみ、放出しないというもので、非常にクリーンな真空を維持できる。不活性ガスは図-1にある

イオンポンプで処理している。これは真空計も兼ねていて GC/MS 測定時の真空度は約 3×10^{-3} Pa 程度である。

完全なポータブル化には、NEG ポンプの採用が大きく貢献している。これの使用時間は凡そ 240 時間程度である。

本装置の仕様を以下に示す。

本体サイズ	: 46×43×18 cm
本体重量	: 16 kg
使用温度範囲	: 0℃～45℃
質量範囲	: 1-300 mass (0.1 mass ステップ)
GC カラム	: 無極性カラム 30m×0.32mmID×1 μm
カラム温度	: 80℃までの恒温分析
使用電源	: バッテリー (フル充電時で 3 時間)、交流 100V
ライブラリ	: NIST バージョン 1.6 (約 108,000 スペクトル)

緊急対応

緊急対応での分析機器の役割は、「そこに何があるのか」、次に「どれだけあるのか」を迅速にその場で把握することにある。そうすることによって、環境、人を含めた生物への影響を考慮した適切な処置が迅速に取れるのである。

例-1

最近のトピックスとして、現在アメリカで進められている核・生物・化学 (NBC) 大量殺人兵器対策準備プログラムの一環として、HAPSITE が化学兵器用検出機器のひとつとして採用されている。このプログラムは、日本の地下鉄サリン事件に端を発し、化学テロが起こった場合の組織、命令系統を明確にし、迅速な対応をするために全米 120 都市に各種装備の配備、組織の再編成をするものである。

本年度 HAPSITE は US National Guard 12 チームに 2 台ずつ計 24 台、US Marine に 13 台が納入された。

National Guard での使用方法は、1 台を大気中の有毒ガス用に機動性を持たせた使い方と、もう 1 台はヘッドスペースサンプラーと組合せて水、土壌等から有毒ガス成分を検出する使い方、その場での結果を得て、適切な対応を取ることが目的である。

例-2

次に、やはり、アメリカの例だがタンクローリーからの漏洩事故で本 HAPSITE が効果的に使用されたケースがあるので紹介する。



写真-1

1997年9月23日(火)の午前5時、テキサス州、ヒューストン郊外で酢酸ビニル 8,000 ガロン(約 30,000 リットル)を積載したタンクローリーが、折からの激しい雨で高速道路出口でスリップし、引込み線を移動していた三両編成の空の貨物車に突っ込み横転し、約 2,500 ガロン(約 9,500 リットル)が流出した。(写真-1)

このニュースをTVで知ったヒューストンに住む INFICON のアプリケーションスペシャリストが、HAPSITE を持って現場に急行した。この現場では Texas Natural Resource Conservation Commission (TNRCC) を始めとする HazMat のメンバーが対策を行っており、数日前にデモをした関係で HAPSITE を使用することを認めてくれた。

まず行ったことは、GC/MS フルスキャンモードで対策本部周辺の酢酸ビニル濃度の測定と酢酸ビニル以外の有害大気汚染物質が存在していないことの確認であった。

対策本部は事故現場から 35 ヤード(約 31 メートル)の地点にあり、酢酸ビニル濃度は National Institute of Occupational Safety and Health (米国立労働安全衛生研究所: NIOSH) が規定している短時間暴露量 (STEL) の 6 倍(約 24ppm)であった。TNRCC の責任者は自分達および作業員の健康影響を考慮し、直ちにもっと離れた場所へ対策本部を移動した。新しい対策本部から汚染状況を確認するために GC カラムを通さない方法(直接 MS に導入)で、酢酸ビニルの分子イオン mass 86 を連続モニターしながら事故地点方向に進んで行った。(写真-2、3)



定量は酢酸ビニル 10ppm 標準ガスを測定して1点検量線を作成して行なった。このモードではリアルタイムでその時の濃度が手元および本体の LCD 上に表示される。

写真-2



写真-3

図-5は本体ハードディスクに保存されたその時のデータを表示したものである。

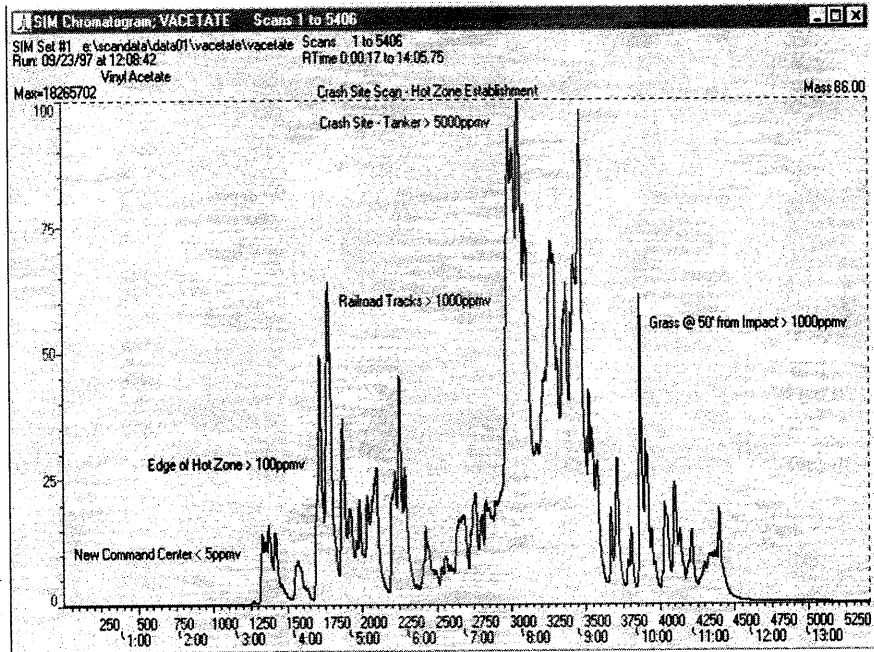


図-5

このデータを元に対策が立てられたわけであるが、この時の総雨量は7インチ／24時間(178mm／日)で、午前5時から午後3時までの間に記録しており、この雨が、酢酸ビニルの気化を押さえ、流出した酢酸ビニルの希釈に役立っている。近くを走る高速道路の閉鎖解除もこのデータを元にして出された。

初日は、タンクローリーに残った酢酸ビニルの回収とタンクローリー、脱線した貨物車の撤去作業が行われた。

2日目からは本格的な浄化作業が始まったが、引込み線に漏れた酢酸ビニルをどう処理するかが問題になった。引込み線は、粘土層の上に、土と砂利を盛ってできており、これらを取り去ると、酢酸ビニルの濃度は5ppm以下になったが、線路の管理者が、レールや砂利を撤去することに難色を示したため、線路の横に粘土層までの溝を掘り、線路の砂利に大量の水をかけて洗い流す方法が取られた。この溝に溜まった水をバキュームカーで汲出し、その水の酢酸ビニル濃度をモニター(写真-4)することと、線路付近での濃度モニタリング(写真-5)で、どれくらい洗い流せば良いのか判断している。さらに微生物による分解を期待し、微生物の供給を併用している。



写真-4

3日目は、引き続き表層土や砂利を撤去した個所の濃度変化、水洗による効果、更に半径2.4キロメートル地点での大気濃度等を繰り返しモニタリングしている。実際には、1回につき6,000ガロン(約22,700リットル)の水洗を3回行っている。



写真-5

浄化作業は4日目で終了しているが、微生物分解に期待した物理的に撤去（浄化）できない個所の濃度は、4日目で20ppm以下になっていた。更に、半径約800メートル地点での大気モニターも行っている。

この結果から、リアルタイムに濃度をモニタリングすることは、緊急対応する上で、非常に有用であるばかりでなく、その後の浄化作業においても作業方法を選択する場合や、作業効率に大きく貢献している。また、このHAPSITEは濃度モニターだけでなく、事故直後の大気中に酢酸ビニル以外の有害大気汚染物質がないことを確認できている点でも有益である。

もし、HAPSITEを使用しなかったら、緊急対策本部にいる全員の健康を損なうことになったかもしれない。さらに浄化作業の過程で複数の試料を採取し、ラボに送り、その結果を待って次の作業を検討するという、手順を踏まなければならない、4日では終了しなかったかもしれない。

この事故に処理に係わったTNRCCと浄化に従事した環境クリーンアップ会社は、その後HAPSITEのユーザーになったことは言うまでもない。

おわりに

「人命に係わる」というと緊急対応と考えがちだが、大気汚染、水質汚染、土壌・地下水汚染のような公害問題も、長期的に見れば人命に係わる問題である。

HAPSITE はこのような問題においても、その場で測定、結果を提供できるため、トラベルブランク、ラボブランク、試料の変成等に悩まされることなく、現場での迅速かつ適切な対応を可能にできる装置である。

更に化学テロは言うに及ばず、事故による汚染等も法的な場で争う場合には、**GC/MS** のデータは十分証拠資料として提出できることを述べて終わりにしたい。

**IF YOU'RE
RIGHT,
IT COULD BE
AN EMERGENCY.**

**IF YOU'RE
WRONG,
IT COULD BE
A DISASTER.**

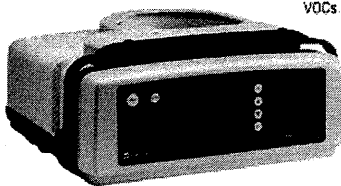
HAPSITE in use during a recent emergency situation in Houston, Texas.

**HAPSITE® quickly identifies unknown VOCs
on-site to help you make the right decision.**

A worker gets a headache, someone reports a suspicious smell, a spill takes place nearby, and it's your responsibility to identify the substance and assess the risk. Do you evacuate the plant and sacrifice production time? Do you give the all-clear sign and risk being wrong?

Make the right decision, fast, with **HAPSITE**—the only portable gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) that gives confirmatory results on-site. Just carry **HAPSITE** to the incident area, take a sample, run the analysis, identify the VOCs in minutes, and immediately plan response and correction.

HAPSITE is a totally self-contained GC/MS that detects, speciates and quantifies unknown VOCs. Other detectors, monitors or chromatographs provide some information during an incident, but only **HAPSITE** positively identifies unknown VOCs fast and on-site, so you can determine risk.



**Make the right decision.
Call today for a free demonstration
or more information.**

Phone: 800-223-0633 Fax: 315-434-2520
<http://www.inficon.com> E-mail: reachus@inficon.com

OPENING THE FIELD TO NEW IDEAS **INFICON**

©1996 Inficon, Inc.

可搬型 GC/MS VIKING573 の紹介

ニューリー・インストルメンツ(株) 中川秀樹

OUTFIELD REPORT

The Application of an Integrated Multifunctional Field-Portable GC/MS System*

Brian A. Eckenrode

Viking Instruments Corporation, 3800 Concorde Pkwy, Chantilly, Virginia 20151

Received 15 September 1997; revised 3 November 1997; accepted 6 November 1997

Abstract: Use of GC/MS instrumentation outside of the traditional laboratory setting has grown significantly over the past several years. Considerable progress has also been achieved in developing GC/MS instrumentation and operating systems. Recent advances in this area will be illustrated with the use of results obtained with Viking SpectraTrak™ GC/MS systems. The multidisciplinary nature of GC/MS lends itself to a variety of sample introduction techniques while providing consistent, defensible, reliable results. Instrumentation and applications are inextricably linked, and the demands made on the sampling interface need to be met, particularly for field applications in which the advantages of having a GC/MS system at the point of sampling cannot be compromised. With its versatile sampling capabilities, the fieldable GC/MS instrument can be a very powerful and cost-effective tool for on-site, in-plant, and other out-of-laboratory analysis situations. This report focuses primarily on the deployment and application issues confronted in the field GC/MS instrumentation industry, and specifically on trends toward integrated miniaturization. The uses of field-portable GC/MS systems are expanding; however, because many of the uses are client-proprietary, some very interesting real-world applications could not be included here. This report attempts to present an overview of field-portable GC/MS system uses that hopefully will provide insights into the possibilities and growing applications of this relatively new analytical capability. © 1998 John Wiley & Sons, Inc. Field Analyt Chem Technol 2, 3–20, 1998

Keywords: GC/MS; field analysis; on-site analysis; real-time analysis; portable instrumentation

Introduction

Field-portable GC/MS systems and applications have evolved and grown considerably over the past several years. Figure 1 illustrates four main application categories in which field-portable GC/MS systems have been successfully utilized; however, the specific application areas within each category are continuously expanding. The analytical advantages of rapid response time combined with high detection efficiency, accuracy, and data quality, as well as reduced risk of liability exposure and compact physical footprint, have helped to drive most of the expansion.^{1,2} Additional forces, such as market opportunities, economic concerns, and quality-control issues have assisted this growth.^{3,4} A significant fraction of the growth can be attributed to the well-known analytical power of the GC/MS kernel; however, the development and implementation of sample preparation strategies^{5–7} as well as the integration of sampling and analysis capabilities have also played a large role.^{8,9} Commercial, transportable GC/MS systems have been in use for several years now, and it is clear that even lighter systems are on the horizon. A new generation of portable instruments, exemplified by the Viking SpectraTrak™ 572 GC/MS system, incorporate many of the advances in instrumentation and operating systems available today, and their designs are structured to accommodate future component miniaturization. A block diagram of the functional components of the SpectraTrak™ 572 system is shown in Figure 2. Integration of flexible and expandable sample introduction techniques with software-configurable hardware platforms provides for easier control and use of multipurpose field-portable GC/MS systems.

With portability come trade-offs in terms of GC/MS system performance that are primarily related to the limitations

A significant fraction of the growth can be attributed to the well-known analytical power of the GC/MS kernel

* Presented as a keynote lecture at the Specialist Workshop on Field Portable Chromatography and Spectrometry, Snowbird, UT, June, 1996. Correspondence to: B. A. Eckenrode.

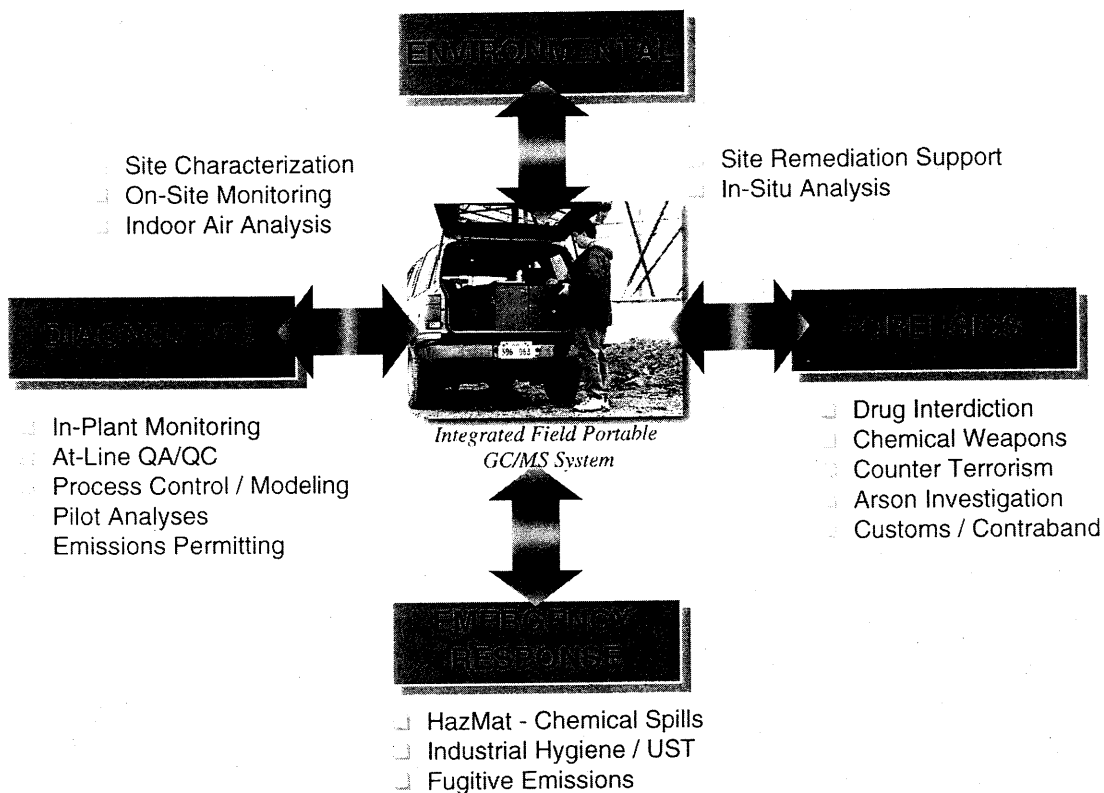


FIG. 1. Principal GC/MS system applications.

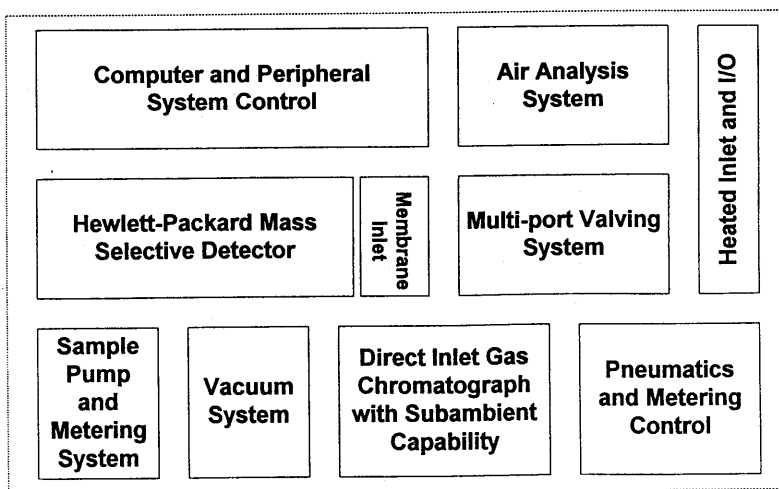


FIG. 2. Block diagram of the functional units in the integrated SpectraTrak GC/MS system.

imposed by power, weight, and analytical capability issues.¹⁰ The analytical challenge is to provide a field-portable GC/

The analytical challenge is to provide a field-portable GC/MS instrument that maintains laboratory-level performance

MS instrument that maintains laboratory-level performance, while also accommodating a fast screening analysis capability.^{11,12} With integrated, computer-controlled sample introduction the user is provided with an arsenal of procedures and techniques to address a wide variety of field analytical situations. The GC/MS system development and

manufacturing challenge is to move toward portable systems that have an inverse relationship between system size and system performance. It is most desirable to package components for ease of assembly while preserving access to internal components for ease of analytical maintenance or service. The strategy generally implemented in the new generation of GC/MS systems is to use software designs that provide transparent low-level operations while working through easy-to-use structured graphical user interfaces (GUIs).

Instrumentation

Analytical capability is a major driving force for the development of powerful, rugged, field-portable GC/MS system hardware. Advances in the design and miniaturization of components have led to further reductions in the power consumption, size, and weight of newer systems. A system that can provide rigorous analytical-quality data as well as a targeted screening capability in the field is most desirable. For field adaptability and achievement of challenging data-quality objectives, it is important for the system to have state-of-the-art sample introduction capability, robust detection and identification of mixture components, field/lab-

A versatile, integrated inlet system is necessary to address the wide and growing array of field (i.e., out of the laboratory) applications.

oratory operability including auto-sampling, small form factor components, and subsystem modularity to facilitate maintenance and service. A versatile, integrated inlet system is necessary to address the wide and growing array of field (i.e., out of the laboratory) applications. Also, availability of a flexible and easy-to-use software system is essential to the overall operation of such instruments.

Sample Introduction and Control

The emphasis on sampling and the strategies for efficient, sensitive, and accurate identification and quantification of the organic constituents in a variety of matrices exemplifies the use of a GC/MS system that can be deployed at or near the sampling measurement point. The sampling system is often the weakest link in an analytical scheme in terms of

errors and sample losses.¹³ Representative sampling and maintenance of the sample integrity are critical when acquiring defensible data; therefore, the design of the sample inlet(s) should include the following features:

- Inertness to maintain sample integrity
- Stable temperature zones and control
- Minimal chemical memory—can be purged and baked
- High-performance compact valving
- Multiple media sampling versatility
- Automated as well as single-run mode operation
- Remote operation with system diagnostics feedback
- Integrated yet easily maintainable
- Transparent control with monitorable operation
- Ruggedness with high mean time between failure and high mean time to repair.

Over the past several years there have been major changes to inlet systems, particularly with respect to analyte trapping for trace analysis, desorption of minimally prepared or extracted matrices for rapid qualitative analysis, large volume injection, solid phase microextraction (SPME), and trace quantitative headspace analysis.¹⁴⁻¹⁶ Dual trapping, direct desorption with or without controlled temperature ramping, and on-line or off-line trapping are techniques that have been gaining acceptance. Sample inlet valving has improved by combining high conductance, low dead-volume, noncontaminating, compact features at low cost. For example, in order to maintain analyte integrity the inlet design should incorporate high-temperature, uniform heating of inert sample flow paths, and all lines should be as short as possible with minimal heat sinking to the instrument panels. Development of field methodologies in the environmental, emergency response, forensics, and diagnostics areas is proceeding rapidly and thus will require flexible sample introduction.

. . . in order to maintain analyte integrity the inlet design should incorporate high-temperature, uniform heating of inert sample flow paths

Robust Detection and Identification

The Hewlett-Packard monolithic quadrupole used in SpectraTrak™ GC/MS systems has been proven to provide library-searchable quality mass spectra at low and high concentration levels for a wide range of organic compounds in a rugged field analysis environment. A good field design provides the capability for simple routine maintenance or service. The interface between the quadrupole ion source and the gas chromatograph is readily adaptable to a column-exchange approach that causes minimal system disturbance. This leads to a rapid maintenance cycle and greater overall operational time.

Field/Laboratory Operation

A field-portable GC/MS system should be deployable in the field or production plant as well as in the laboratory in

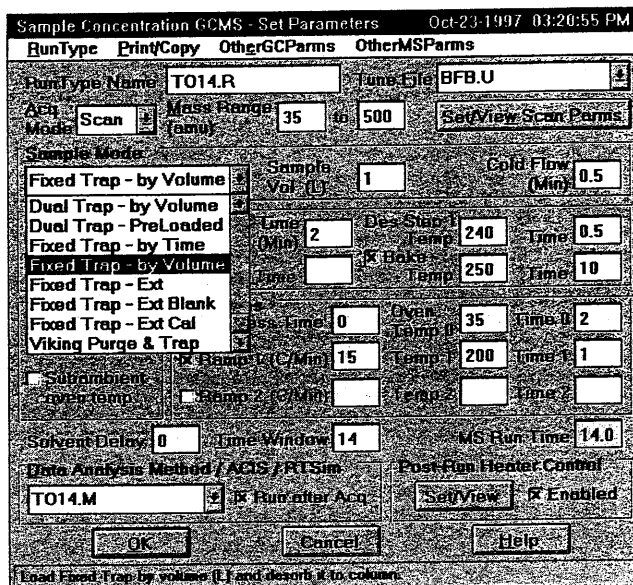


FIG. 3. Example of a sample concentration GC/MS parameter setup screen.

order to achieve maximum utility of the system, including nonfield uses. Automated operation of field analysis procedures, including automation of the injection system, is available on current portable systems and has been implemented in several process GC/MS systems.¹⁷ Many chemists have expressed an interest in having a field-portable system that can be used in the laboratory with an autosampler or multistage desorption system so that when they are ready to go into the field they can remove the autosampler system and mobilize the GC/MS instrument for field use. The cost of a

GC/MS system is still higher than that of any GC or MS instrument alone; therefore the GC/MS system should be flexible enough to operate under the different user scenarios while being adaptable to automation and linkable to external devices.

Maintenance/Service Modularity

Building service modularity into a portable system has several advantages for commercial manufacturing as well as

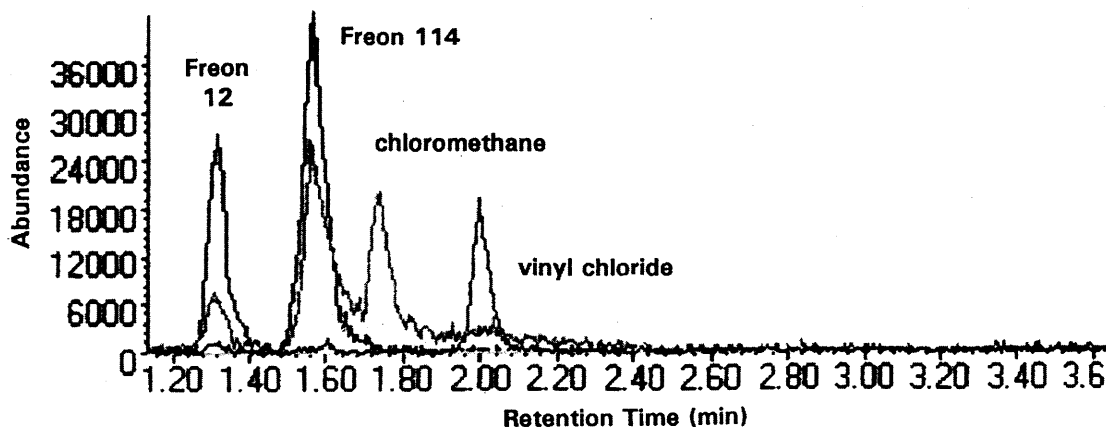


FIG. 4. Analysis of the first four gases of a TO-14 volatiles mix at a concentration of 50 ppb. The selected ion signals of dichlorodifluoromethane (Freon-12, m/z 85), dichlorotetrafluoroethane (Freon-114, m/z 85), chloromethane (m/z 50), and vinyl chloride (m/z 62) are plotted. Column: RTX™ VOLATILES, 0.18-mm ID, 20 m, 2.0 µm d_f, split 18:1, VOCARB™ 3000 at 28 °C, sample at 75 ml/min, preheat 230 °C for 2 min, desorb 240 °C for 0.5 min.

for the end user. Modularity for maintenance or service, though, is quite different from a modular functional design.

It is important to keep the maintenance required to a minimum while allowing simple, routine maintenance . . . to be performed rapidly.

The portable system used here as an example is based upon a modular design for maintaining or servicing the GC/MS, the sample inlet and associated plumbing, and the vacuum system. It is important to keep the maintenance required to a minimum while allowing simple, routine maintenance such as ion source cleaning to be performed rapidly.

Operating System

An important component of any computer-based instrument is the operating system, and its development has been crucial to computer evolution. The operating systems of modern portable GC/MS instruments can be divided basically into two levels: the application level and the driver level. The application level is closer to the user and requires many more intensive ergonomic considerations than the driver level or instrumentation level. The combination of the two levels comprises a client/server development model.

How the user interacts with the instrument and the communication to the driver-level software is handled primarily

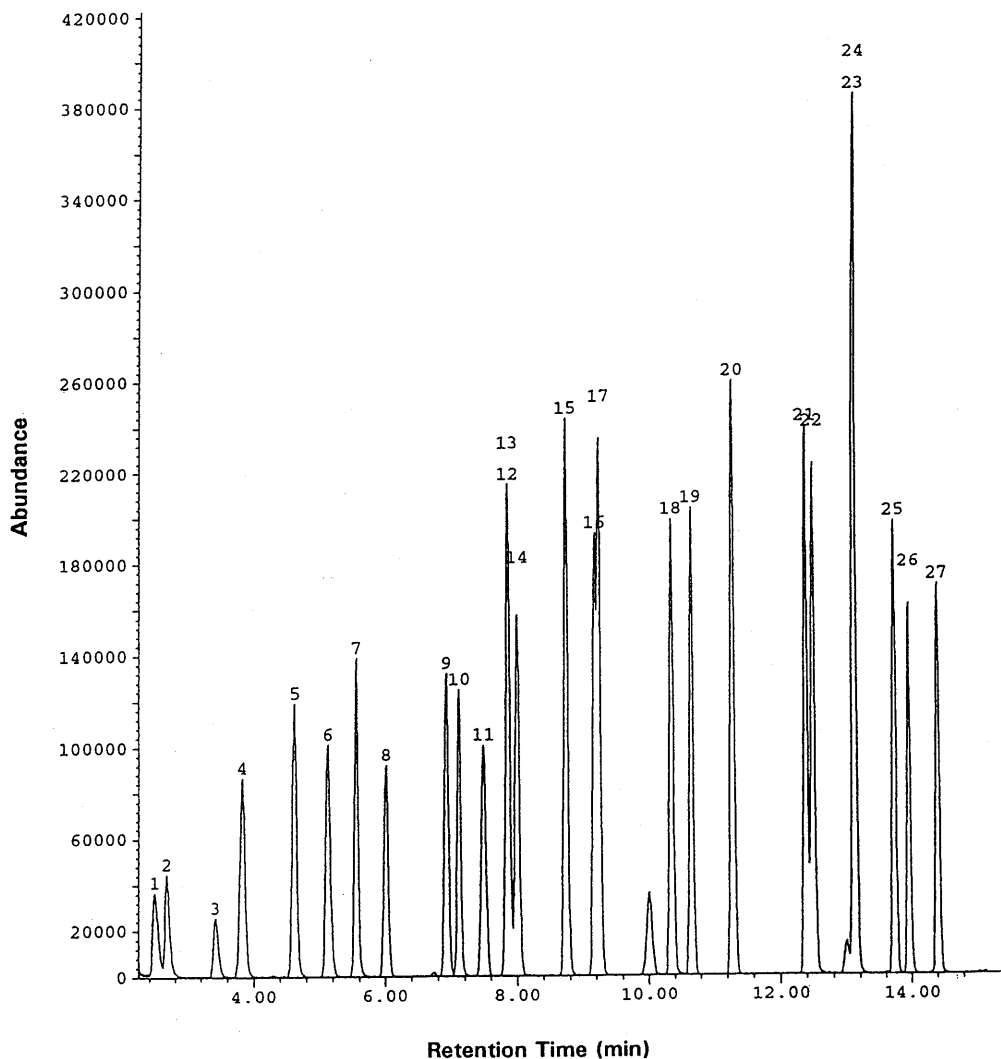


FIG. 5. Total ion chromatogram of a TO-14 standard gas mix at a concentration of 10 ppb. Experimental conditions are similar to those listed in Figure 4.

TABLE 1. VOC detection limit study with the SpectraTrak GC/MS system.

No.	Compound name	Quantitative/ qualifier ions	RSD (%)	Detection limit (ppbv)
1	Chloromethane	50,52,49	2.18	0.48
2	Chloroethene (vinyl chloride)	62,64,35	3.19	0.67
3	Ethyl chloride (chloroethane)	64,66,49	5.25	1.15
4	Trichloromonofluoromethane	101,103,105	3.03	0.67
5	1,1-dichloroethene	61,96,98	3.67	0.82
6	Methylene chloride	49,84,86	3.46	0.86
7	Trans-1,2-dichloroethene	61,96,98	3.83	0.82
8	1,1-dichloroethane	63,65,62	3.71	0.74
9	Trichloromethane (chloroform)	83,85,47	2.62	0.53
10	Bromochloromethane	49,130,128	2.53	9.44
11	1,1,1-trichloroethane	97,99,61	2.56	0.51
12	1,2-dichloroethane	62,49,64	4.49	0.81
13	Carbon tetrachloride	117,119,121	2.38	0.41
14	Benzene	78,51,52	3.31	0.69
15	Trichloroethene	130,95,132	2.78	0.67
16	Bromodichloromethane	83,85,47	2.34	0.43
17	Dibromomethane	174,93,95	2.06	0.42
18	Toluene	91,92,39	5.83	1.48
19	1,1,2-trichloroethane	97,83,61	3.22	0.70
20	Tetrachloroethene	166,164,131	3.39	0.72
21	Ethylbenzene	91,106,51	5.54	1.19
22	1,3 and 1,4-dimethylbenzene	91,106,105	7.65	1.54
23	Vinyl benzene (styrene)	104,103,78	5.93	0.99
24	1,2-dimethylbenzene (<i>o</i> -xylene)	91,106,39	5.37	1.00
25	1,1,2,2-tetrachloroethane	83,85,95	8.31	0.95
26	1-bromo-4-fluorobenzene	174,95,176	2.25	7.95
27	1,3,5-trimethylbenzene	105,120,119	14.30	2.14

by the application level code. In the case of the Viking SpectraTrak™ 572 the application level can be considered as a client that consists of HP Macro code (and macros), ChemStation executables for the graphical user interface (GUI) and primary operational modes, and the Viking GUI, macros, and associated executables. An example of a parameter setup/select screen is shown in Figure 3.

Applications

Environmental Analyses—Air

The EPA total organic (TO) methods, specifically TO-14 and TO-15, present interesting challenges to an inlet system because the low-molecular-weight volatile organic compounds (VOCs) present are particularly difficult to analyze. Because of the high volatility of these compounds, on-site GC/MS analysis provides a strong advantage, as it solves the sampling, evaporative loss, and transport problems. We have demonstrated detection and analysis of the first four gases of the TO-14 mix at various concentrations, and an example of the resulting ion chro-

matogram is shown in Figure 4. These light gases have been successfully trapped, desorbed, and transferred to the GC/MS system with the use of an integrated, low-water-retentive VOCARB™ 3000 trap. Proper trapping flow rates and desorption control are essential for adequate chromatography. A TO-14 detection-limit study was performed with the resulting total ion chromatogram shown in Figure 5. The corresponding quantitative results with the use of seven replicate runs are shown in Table 1 with lower detection limits (calculated at 3σ) into the single-digit ppb, levels and below.¹⁸ The GC separation capability coupled to the MS system clearly offers good performance for these complex mixtures and unknown organic compound determinations. Moreover, as shown in Figure 6, field-portable GC/MS systems can be deployed under very tight physical space constraints, for example, for continuous air monitoring applications.

The inlet design allows a user the ability to control carrier gas flow out of the instrument for use in external devices such as a needle sparger for a purge-and-trap analysis. A schematic of the valving system is shown in Figure 7, illustrating the integrated multipoint valve inlet enabling a variety of applications, including process stream analysis, remote soil or water headspace analysis, *in situ* analyses,¹⁹ custom external trap backflushing, and remote surface sampling.²⁰ A properly designed sample inlet system provides screening

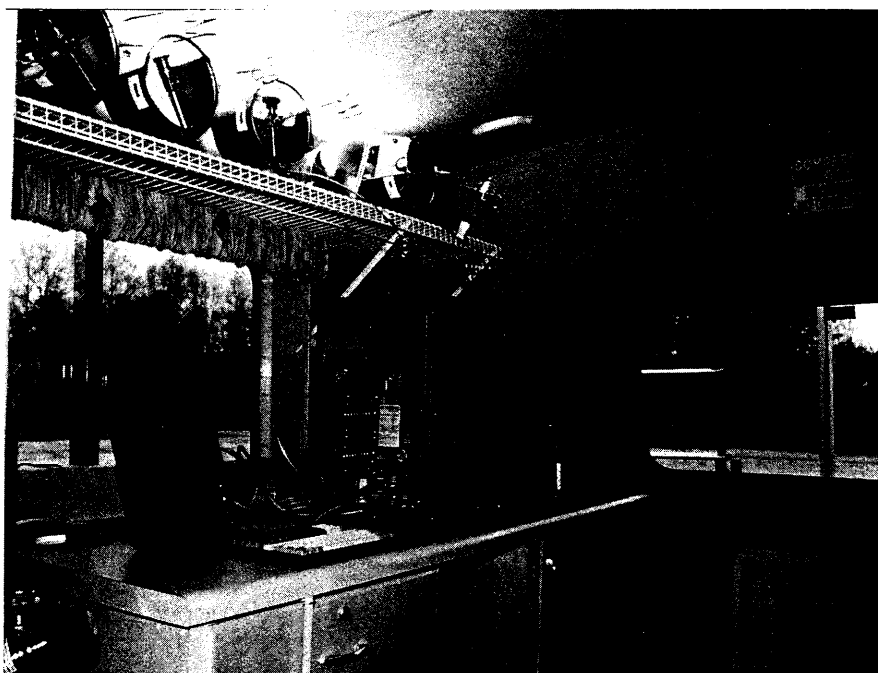


FIG. 6. SpectraTrak 572 GC/MS system deployed for continuous fugitive emissions monitoring. The system is shown within the tight space constraints of a modified mobile home/lab.

capability as well as laboratory quality analyses. A high-conductance membrane introduction mass spectrometry (MIMS) inlet with metering capability can provide rapid, multicomponent mixture analysis^{21,22} for qualitative and quantitative sample assessments as well as continuous monitoring of target compounds. An example of a MIMS analysis with this portable GC/MS system is shown in Figures 8 and 9. The extracted ion profiles for a 25-ppb, mixture of some VOCs commonly found in many environmental analyses are shown in Figure 8. Even though the membrane offers little separation, the mass spectrometer signals can be deconvoluted and quantitative analysis can be performed for a targeted set of analytes. The resulting calibration curves for this type of analysis are shown in Figure 9. It is interesting to note the different membrane transport characteristics for the different analytes relating to their diffusivity and solubility in and through the membrane material.

The sensitivity of MIMS has been shown to be quite good and can even be improved further with inlet stream cryotrapping with flash heating prior to the membrane/mass spectrometer interface.²³ An example of the type of signal and

the level that can be measured on this field-portable GC/MS system for a given analyte sample from a Tedlar™ bag at a fixed concentration is shown in Figure 10. The analyte is dimethyl-methyl phosphonate, and although it is slightly polar it still passes readily through the membrane and can be detected reproducibly in the low-ppb, range via selected ion monitoring without prior concentration. It is important to note that research into the use of various types of membrane materials for different analytical applications is continuing²⁴ and membrane replacement in this instrument for these experiments is readily accomplished. Some researchers have used this GC/MS system to characterize membrane materials.²⁵

Environmental Analyses—Water

Groundwater quality is a national priority issue of widespread importance. In the U.S. the federal government has passed comprehensive and long-term legislation such as the Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), the Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) of 1986, the Safe Drinking Water Act amendments of 1986, and the Pollution Prevention Act of 1990. The Toxics Release Inventory (TRI) has expanded to include 654 compounds that, according to the EPA, can harm public health

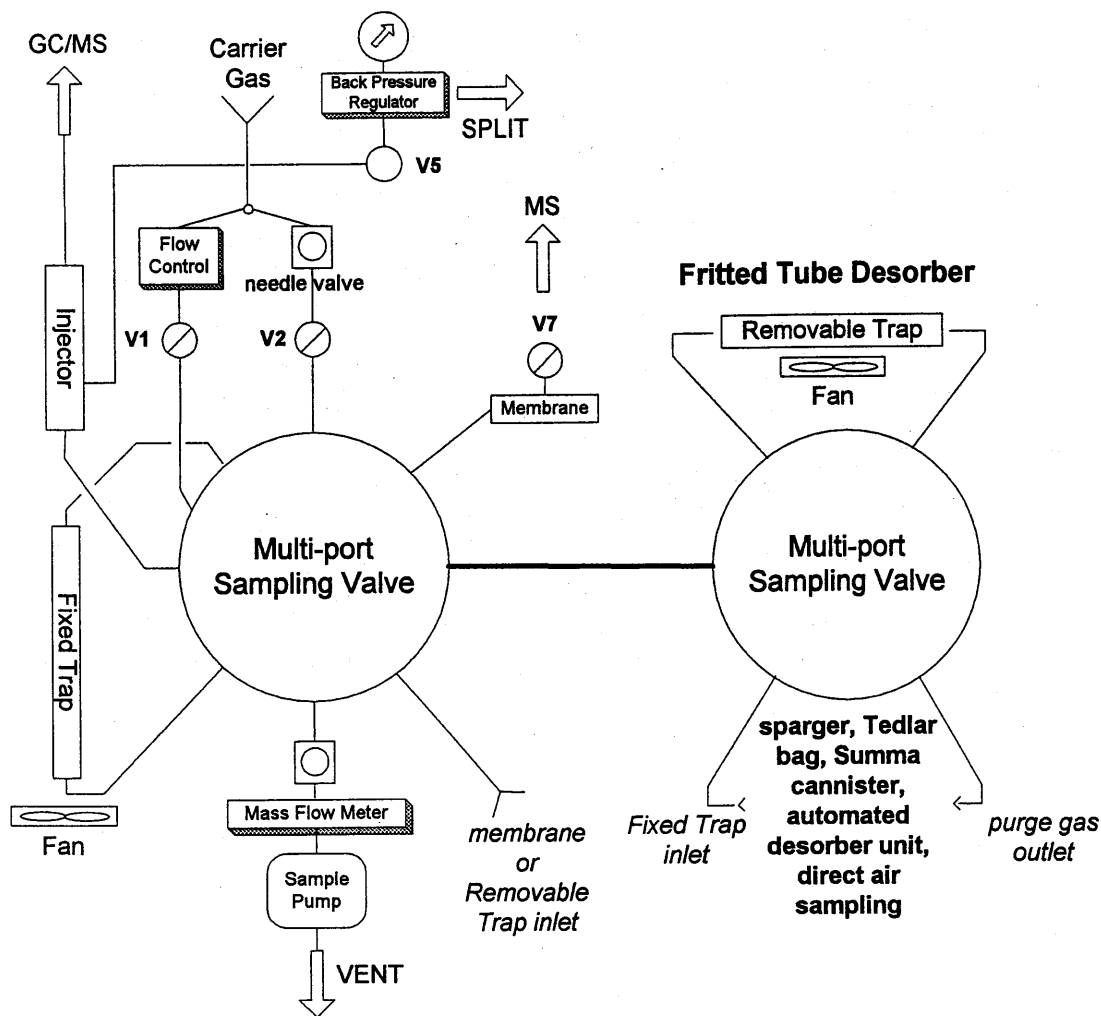


FIG. 7. Schematic of the valving system illustrating the dual multiport valve arrangement, dual-trap capability, and sample-introduction adaptability.

or the environment. Many state governments have passed even stricter regulations to protect groundwater quality and to clean up currently polluted aquifers.

A portable GC/MS system was used to provide confirmatory and exploratory data for a relatively small groundwater site operation in Pennsylvania. The characterization of the site included measurement of the organic contamination to the groundwater. The data quality objectives were set by the site investigators, including a hydrogeologist, to target a group of chlorinated compounds that they had previously determined to be present. This work narrowed the scope of the contracted GC/MS analysis to only approximately 10 groundwater samples per day for 2 days collected with a GeoProbe™ sampler. Concurrently, a portable GC instru-

ment was used to prescreen samples prior to the GC/MS analysis. If the prescreen data indicated a concentration of a major contaminant to be >75 ppb_w, then the GC/MS data were used for qualitative purposes. However, when the prescreen data indicated a concentration of <75 ppb_w, the GC/MS profiles were used to obtain both qualitative and quantitative information. The EPA method of choice was 524.2 with some slight modifications, including a targeted or reduced analyte list and an all-Tenax™ trap.

The GC/MS system was transported to the site via pickup truck, and was set up, acquiring data, and performing an

... a portable GC instrument was used to pre-screen samples prior to the GC/MS analysis.

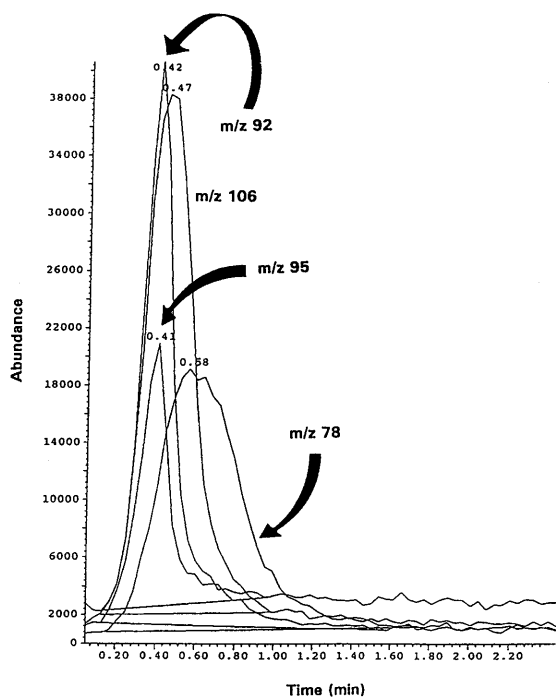


FIG. 8. The selected ion chromatograms of a four-component VOC mix at 25 ppb. The ion abundances of toluene (m/z 92), o-xylene (m/z 106), benzene (m/z 78), and trichloroethylene (m/z 95) are superimposed.

initial bromofluoro benzene (BFB) tune within 1 h. Nine VOCs were targeted, and although some ethyl benzene was found, and in one instance low levels of hydrocarbons, it was clear from our measurements and those of the field GC that the major contaminant was trichloroethylene. Once the field method was developed it was possible to observe and assist the sampling process and subsequently transport the sample to the nearby GC/MS system. This real-time data acquisition enabled close communication with the site manager and improved the efficiency of contaminant plume delineation. The site investigators created a detailed map of the contaminant(s) plume quite rapidly, and additionally confirmed the reliability of their field GC data.²⁶

Environmental Analyses—Water or Air via SPME

A sampling technique that is gaining rapid acceptance for use in the field (and in the laboratory) is solid-phase microextraction (SPME), particularly in light of commercial device developments.²⁷ SPME is achieved with the use of a stationary, phase-coated, fused silica fiber that is introduced directly into a water sample, a headspace VOC sample vial, or the air next to an emission source (such as a flower), with subsequent solid-

A sampling technique that is gaining rapid acceptance for use in the field (and in the laboratory) is solid-phase microextraction (SPME)

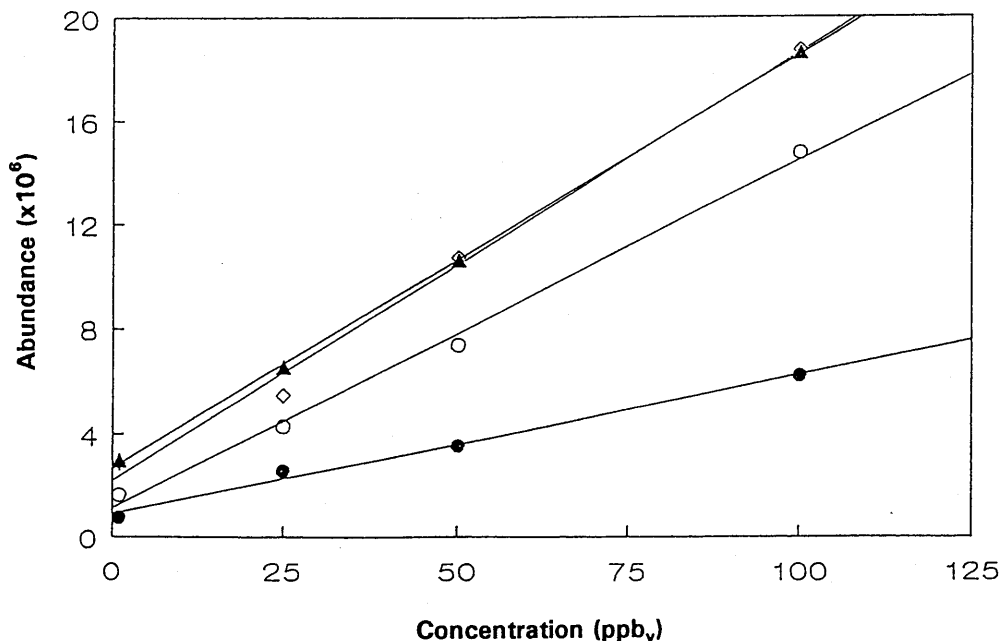


FIG. 9. Calibration curves from a desorption MIMS analysis of a four-component VOC mix. Each data point represents the average of triplicate analyses. Solid circles, benzene; triangles, toluene; diamonds, o-xylene; open circles, trichloroethylene.

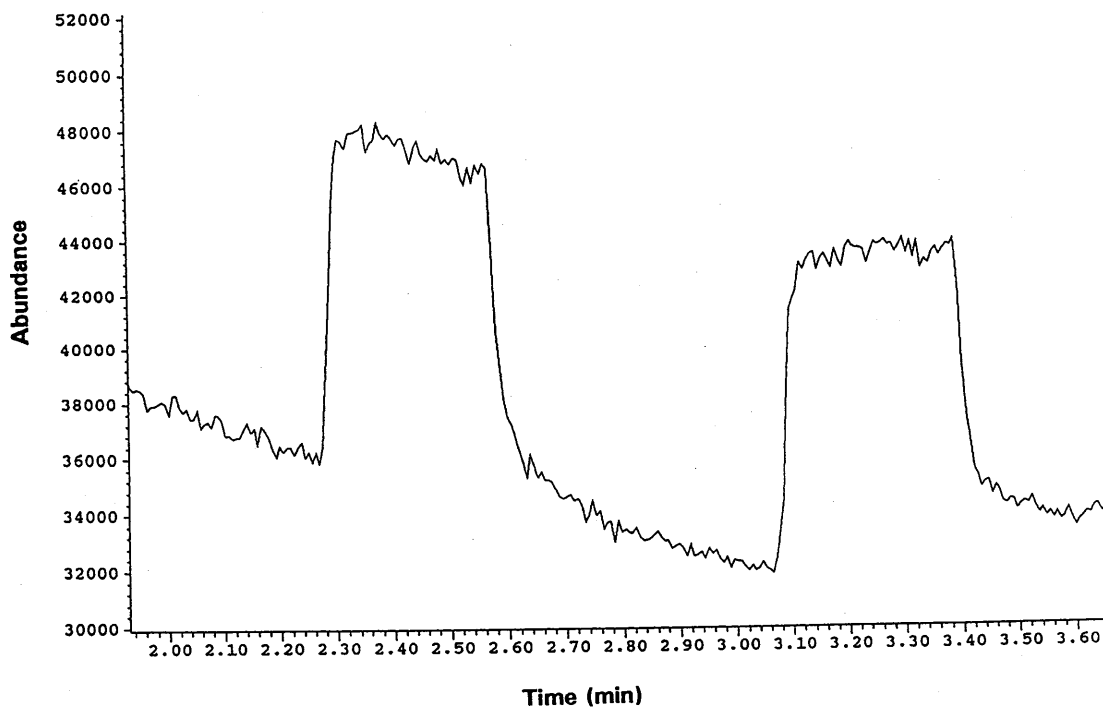


FIG. 10. MIMS analysis chromatogram of dimethyl methyl phosphonate (DMMP) at a concentration of 1 ppb, measured via selected ion monitoring.

phase adsorption by the organic analytes. The device allows the simple injection and desorption of the fiber in the injection port of the GC/MS system. The time required to reach adsorption equilibrium depends on the distribution constants of the analytes and the thickness of the fiber's phase. It is found that consistent timing is more important than complete equilibration. Addition of salt and pH adjustment can improve recovery of difficult-to-extract compounds. An example of a PCB analysis in water is shown in Figure 11.²⁸ This sampling technique lends itself to rapid field analysis for quick turnaround methods, or for screening a sample prior to GC/MS purge-and-trap analysis.

Environmental Analyses—Soil

Several polynuclear aromatic hydrocarbons (PNAHs) have been identified as potent carcinogens, and it is important to identify and quantify them below relatively low action levels when remediating a site. EPA method 8270 is generally the method of choice for PNAH analysis when the soil/sludge matrix may have interferences that preclude the use of method 8310. Method 8270 is a GC/MS method with detection limits in soil of 660 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and can prove more than adequate in many instances of PNAH decision making for remediation efforts.

Characterizing and quantitating soil that has been contaminated with PNAHs requires both a good sampling strategy and an analysis strategy. These compounds are generally found in complex oil and sludge mixes that may contain high levels of alkyl-PNAHs. These mixtures require significant sample workup before instrumental techniques for their determination can be used. Several established sample workup techniques as well as instrumental approaches are available; however, in most cases the full data workup is performed off site, because of the nature of the compounds and the matrices involved. This approach can be very costly, especially if the responsible party desires to monitor an ongoing long-term remediation project in which the contamination is being slowly degraded by some proprietary or unique procedure, for example, where microorganisms are involved. The analysis costs increase further as more sites are added to the remediation effort.

Characterizing and quantitating soil that has been contaminated with PNAHs requires both a good sampling strategy and an analysis strategy.

With the advent of portable GC/MS systems the analysis of such complicated matrices for PNAHs and other organic compounds has moved into the field. Mobile laboratories can

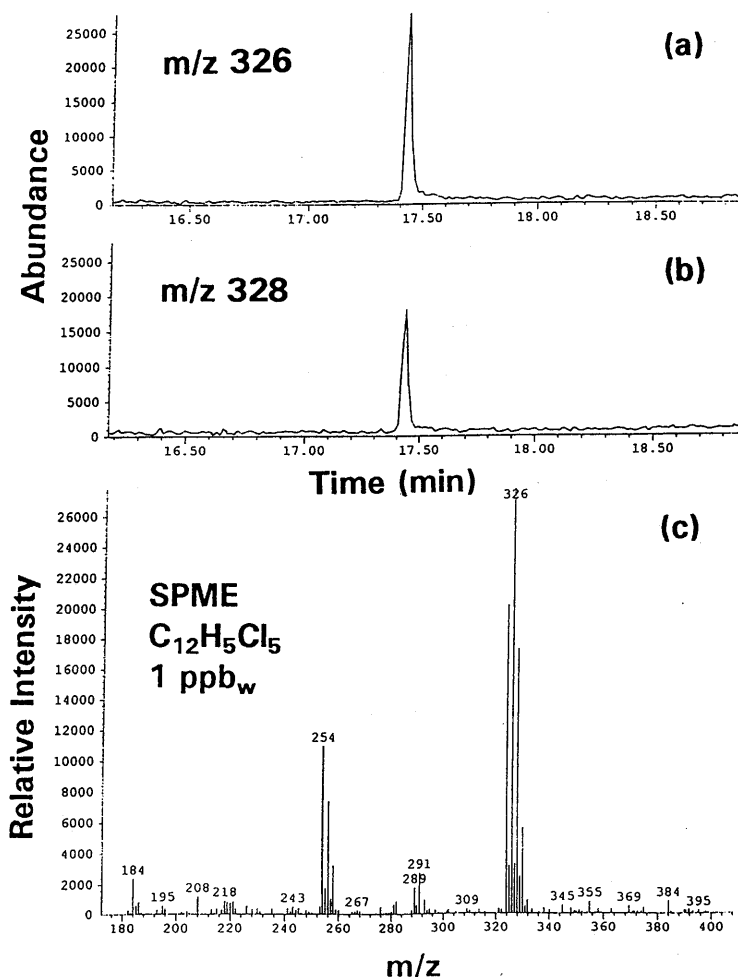


FIG. 11. Solid-phase microextraction analysis of polychlorinated biphenyls in water at a concentration of 1 ppb_w. The selected ion profiles of (a) and (b) are representative of C₁₂H₅Cl₅ in the water sample with (c) representing the mass spectrum at the retention time of 17.45 min. SPME fiber: 7 μm, stirring ½ h, 0.7-mm ID splitless injector liner, 2.0 min splitless.

be set up at or very near the sample collection point, and analysis methods can be performed with a rugged, small-footprint GC/MS system. This approach offers several sample and instrument handling efficiency advantages that apply to all VOC or SVOC analysis—advantages such as enabling the reduction in the number of samples sent off site for analysis or screening confirmation.

A 2-day field SVOC analysis was performed at a site where a study in the biodegradation or natural environmental degradation of PNAHs was being conducted for remediation purposes. Bioorganisms and nutrients are mixed with the contaminated soil and each region is sampled at various times and in various locations to monitor the extent of the remediation. Method 3550 of SW846 was slightly modified and used to work up the soil samples for analysis. This

method involves the extraction of 5 g of contaminated soil with sonication with three 50-ml aliquots of methylene chloride. The extracts are separated from the sample by gravity filtration and evaporated to a final volume of 5 ml. Surrogate standards were added to all the samples and standards at 50 ppm_w prior to workup. Six internal standards were added to all the samples and standards just before the analysis at a concentration of 40 ppm_w.

The GC/MS system was transported to the site via commercial airline and was set up to run the SVOCs analysis. A 30-m XTI-5 column (Restek Corp.) with a 0.28-mm ID and 0.5 μm was used for this analysis. The carrier linear velocity was set to 60 cm/s at 40 °C and the split flow was adjusted to 25 ml/min. Other conditions were as follows:

1. The MS was scanned from 35 to 300 amu.
2. The oven was held at 40 °C for 4 min, ramped to 310 °C at 16 °C/min, and held at 310 °C for 9 min.
3. The splitless time was set for 1.25 min.
4. A 2-mm ID liner with a Kalrez O-ring was used. The direct injection inlet cycle was used with a 1.0 μ l volume of the extract injected.

All samples were bracketed by a standards analysis and quantitated against the final standard acquired at the end of the second day with the use of a single-point calibration at 50 ppm_w. Figures 12(a) and 12(b), illustrate the separations achieved on this column with these parameters and the most difficult high-boiling-point compounds were easily quantitated.

Although the results of these field experiments are client proprietary, this demonstration and field analysis illustrated several instrumental and analytical application achievements. The feasibility of transporting a GC/MS system by commercial airline and automobile has been demonstrated to have no effect on the performance, both prior to the analysis or after the instrument was returned to the laboratory. The capability to perform an EPA method on site and in real time was demonstrated with the generation of legally defensible data. From an analytical

The capability to perform an EPA method on site and in real time was demonstrated with the generation of legally defensible data.

organic chemical measurement standpoint, having the ability to transport an instrument as definitive as a GC/MS system directly to a remediation site or point of contamination is far more efficient when sample integrity, site decision making, speed of analysis, and cost reduction are considered.

Emergency Response Applications

Another capability of a multipurpose inlet design is to allow a vapor sample to be pulled into the instrument with the use of the on-board sample pump. For example, scientists at a southern U.S. Air Force base have successfully field-deployed field-portable GC/MS in a fugitive emissions application. In an effort to understand the type and quantity of VOCs released during the painting of large objects, such as aircraft, as well as the associated weathering effects, the scientists utilized the advantages of the portable GC/MS system for their measurements and analysis. The on-board sample pump was used to pull a known volume of air (and sample) through a 50 ft. \times $\frac{1}{8}$ in. Teflon™ tube from the exhaust port of a permanent paint application booth into the GC/MS system's trap inlet. The resulting chromatogram and mass spectrum of a spiked standard are shown in Figure 13. Two liters of air, spiked with 1 ppb, of the compounds that are typically found in the fumes around these painting activities were used. The compounds of interest include esters of acetic or propanoic acid, methyl isobutyl ketone, 2-butanone, and 2-pentanone. The mass spectrum shown is the hexyl ester of acetic acid detected at the 1-ppb, level.²⁹

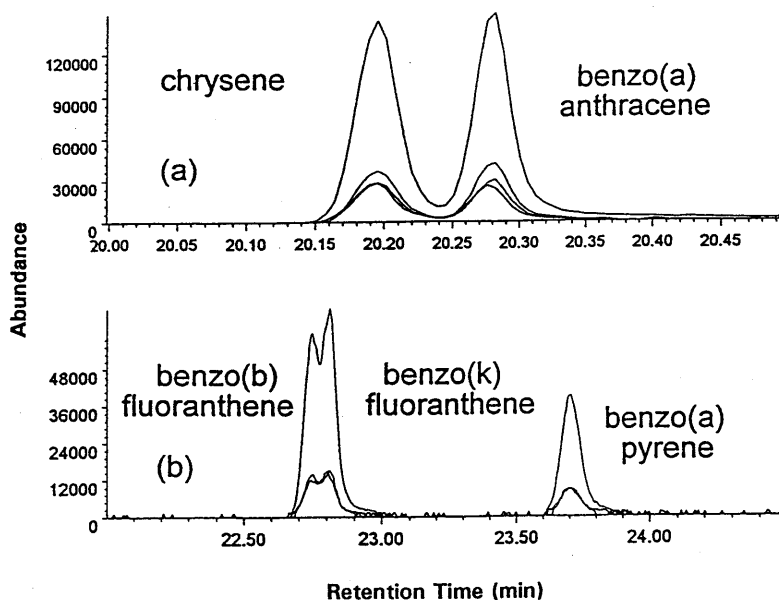


FIG. 12. Superimposed extracted ion chromatograms comprising: (a) the mass peaks at m/z 228, 226, 229, and 114 of chrysene and benzo(a)anthracene, respectively; and (b) the mass peaks at m/z 252, 253, and 125 of benzo(b or k) fluoranthene and benzo(a)pyrene, respectively. The mass peaks used for quantitation are at m/z 228 and 252, respectively.

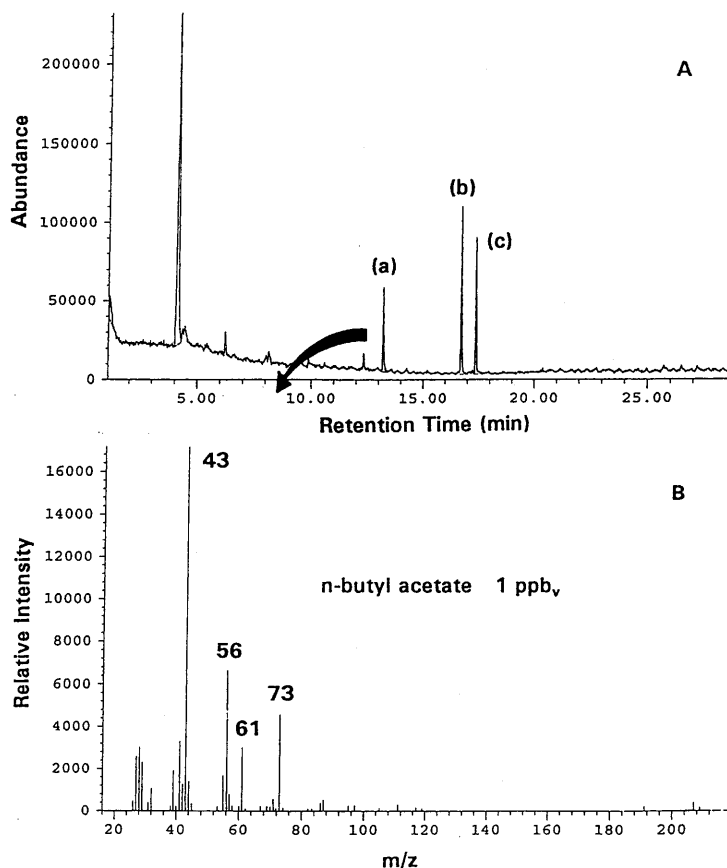


FIG. 13. In assessing the 572 GC/MS system performance, a 2-1 Tedlar™ bag was spiked at 1 ppb_v with various VOCs commonly emitted during painting operations. A three-component mix was easily separated by the GC system, with the mass spectra clearly identifying them as (1) n-butyl acetate, (2) 3-ethoxy propanoic acid ethyl ester, and (3) acetic acid hexyl ester.

Emergency-response teams are rapidly moving GC/MS technology into the field while initiating and developing new methodologies. A method that expands the use of the purge-and-trap GC/MS inlet to encompass air analysis has been developed and validated for field (or lab) use.³⁰ The data requirements of emergency response personnel could only be met with the use of an on-site field-portable GC/MS system to provide a definitive identification and qualification of volatiles in air, water, and soil in a short time frame. A field-feasibility case study was conducted by analysis of water, soil, and air with the Viking 572 GC/MS system with the purge-and-trap inlet at a highly contaminated leaking underground storage tank (LUST) site. It was found that the same calibration curve for

Emergency-response teams are rapidly moving GC/MS technology into the field while initiating and developing new methodologies.

air, water, or soil matrices could be used. For most of the VOCs tested the recoveries of the methanolic-based verification standard ranged from 80 to 120%, and the relative standard deviation values totaled less than 20%. The quantitation range of the air syringe purge-and-trap technique extended from the low-ppb_v to 100-ppb_v levels, and most importantly the data quality of the air analysis was the same as the water analysis. The ability to introduce air through the purge-and-trap inlet of the GC/MS provides a means to perform on-site soil gas analyses, to address and identify unknown hazardous air pollutants released at emergency response incidents, and to monitor effluent discharges from soil vapor extraction systems.

Forensics—Interdiction of Illicit Drugs

Clandestine drug laboratories that operate undercover to produce an illicit product for sale and distribution pose some

special problems not only to forensic investigators but to the general public as well. Clandestine labs have been found in upscale neighborhoods, motel rooms, barns, and even in mobile operations utilizing motor homes. Because they must conceal their production process to evade law enforcement, the perpetrators frequently move, often leaving a hazardous waste site in their wake. These crime scenes contain many chemical hazards that must be detected, identified, and collected as evidence. Because GC/MS can separate and produce a chemical fingerprint of compounds, it is utilized to detect and positively identify solvents and other chemical evidence that are potentially very dangerous.

Clandestine labs have been found in upscale neighborhoods, motel rooms, barns, and even in mobile operations utilizing motor homes.

Organic solvents are an important ingredient in clandestine laboratory "cooking" procedures. They are used in extraction processes to separate and purify the product from other ingredients on the path to the final product. These solvents are used in rather large volumes and are allowed to evaporate into the air or are dumped on the ground for disposal. Characterization of the solvent vapor is essential for the health and safety of the investigators. The MIMS inlet of the 572 GC/MS system was used to identify several of the solvents typically encountered at a scene. Figure 14

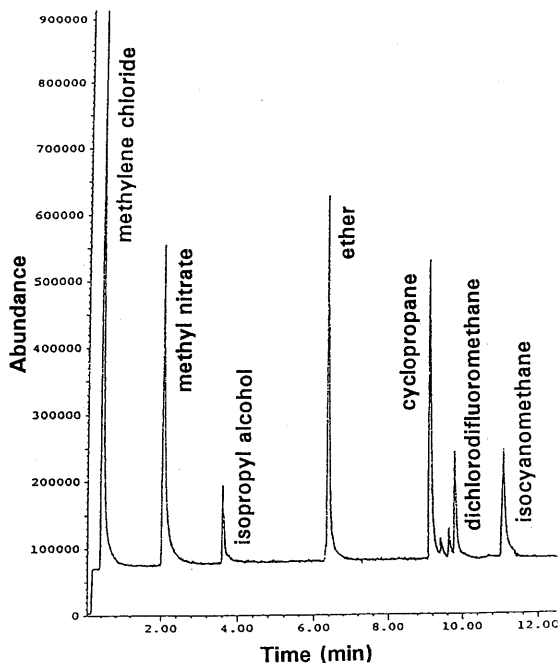


FIG. 14. Rapid solvent-headspace analysis via MIMS with a 10-m heated Teflon™ tube.

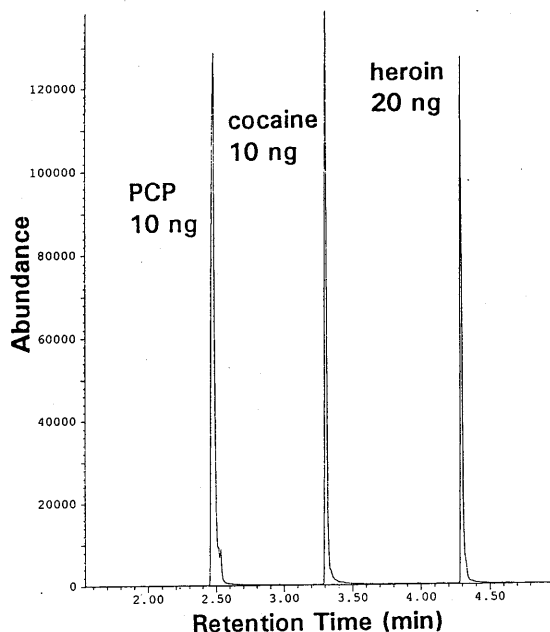


FIG. 15. Selected ion chromatogram of a phencyclidine (PCP), cocaine, and heroin analysis via direct injection GC/MS. Column: DB-5, 0.18-mm ID, 0.4- μ m d_r, helium (25 psig): 0.7-ml/min splitless, split 40 ml/min. Injector: 275 °C. Oven: 1 min at 140 °C ramped to 300 °C at 30 °C/min.

shows full scan data on sample vapors drawn through a 30 ft Teflon™ tube into the MIMS inlet by rapidly sniffing each container followed by real time (via multitasking) mass spectral searching of on-board spectral libraries.

In addition to rapid solvent vapor analysis, the 572 GC/MS can be used by the investigative team to positively identify drug residues, intermediate products, and precursor materials. A drug analysis can be performed on scene if necessary. In Figure 15 a mixture of three common drugs of abuse are separated and analyzed in less than 5 mins. The mass spectra or selected ion profile ratios are legally defensible and can be used for conviction. GC/MS is particularly important and essential for analyzing designer drugs or drug mixtures. Rapid and conclusive on-scene analysis of evidence assists the forensic investigators in collecting only pertinent evidence, reducing chain-of-custody concerns, reducing costs and hazards, maintaining sample integrity, and most importantly, accelerating the completion of the investigative process.

Forensics—Chemical Weapons and Industrial Chemical Releases

During the last 25 years a chemical weapons (CW) treaty was crafted, and it was finally ratified by the U.S. this year, with more than 140 nations agreeing not to use chemical warfare agents, and to allow on-site verification and testing

for CW agents and their precursors. On-site sampling and analysis will be required by the treaty for several types of inspections:

- Challenge inspections
- Verification of declared chemical weapons stocks
- Verification of chemical industry compliance
- Inspections of alleged use of CW agents

Defensible data are critical for CW treaty verification-type field operations, and a portable

Defensible data are critical for CW treaty-verification type field operations . . .

GC/MS system offers significant advantages in providing an information-rich tool for structure elucidation with high sensitivity and specificity for reliable, and in many cases unambiguous, compound determinations, particularly with minimally worked up samples.^{31,32} An on-site capability is also critical because inspections allow only 72 h for field setup, data collection, and analysis. Unfortunately, this analytical power posed a threat to industrial chemists of every member state who had no interest in CW-type work, but wanted to protect their chemical research and development efforts from their competitors. As a result, this system now has blinded software included, as well as a front-end encryption scheme (with custom hardware) to handle this problem.

Independent CW testing of the SpectraTrak™ 572 GC/MS was conducted through a cooperative research and development agreement (CRDA) with the U.S. Army ERDEC AMC Treaty laboratory. Characterization of the performance of this system with chemical agent standard blends was achieved with each blend analyzed in the split/splitless mode for signal-to-noise ratio data at low concentration levels. The results shown in Tables 2 and 3 illustrate system performance.³³ In addition, the dynamic range and sensitivity were studied on a group of CW simulants, with the results shown in Figure 16. These data provide an estimate of the system capabilities after running 5% creosote mixtures (to simulate dirty samples) between each analysis of the CW mixtures. The peak abundance counts indicate linearity over approximately three orders of magnitude.

Forensics—Controlled Substances

The U.S. Customs laboratories typically require analytical instrumentation that can provide rapid and highly defen-

TABLE 3. Performance study results from replicate analyses of a blister agent and simulant mix.

Analyte	Amount injected (ng)	Average S/N
HD	0.7	8.5
1,4-dithiane	2.6	32.1
1,4-thioxane	3.1	17.3
2-mercaptoethanol	5.4	25.1
Diisopropylaminoethanol	3.3	20.7

sible data. The use of an on-site GC/MS system is particularly suited for monitoring and evaluating chemical transport over state as well as international boundaries. A majority of the U.S. Customs data are of a sensitive nature; however, two pertinent examples (of several) include the analysis of (a) reformulated gasoline and (b) ozone-depleting substances at state and/or international borders.

In response to the 1992 Clean Air Act and subsequent amendments, the U.S. EPA has required regions with excessive carbon monoxide emissions and ground-level ozone to switch to clean-fuel or reformulated gasoline year round. To meet this requirement, the state of California has set composition requirements for gasoline that include a limit to the total oxygen content of between 1.8 and 2.2 mass %, the benzene content to 1.0 volume %, and the total aromatic content to 25 volume % per liter of gasoline. In California, methyl tert-butyl ether (MTBE) is the principal oxygenate added to gasoline to achieve cleaner-burning fuel. Analysis of reformulated gasoline imported for use in California is illustrated in Figure 17, with results obtained with the use of the direct injection cycle of the SpectraTrak™ portable GC/MS system. In this particular example the import did not pass the state requirements because the benzene content was higher than the allowed limit.

Chlorofluorocarbons (CFC's) are ozone-depleting substances (ODSs) and are strictly regulated under both federal law and international treaty. CFCs are being phased out in the U.S. through the use of a progressive excise tax, production and consumption allowances, and production and import prohibitions. Under the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, industrialized countries must phase out production and import of Class I ODSs by January 1, 1996, with limited exceptions (40 CFR 82 Subpart A). Class I ODSs are controlled substances having an ozone-depletion potential (ODP) of 0.2 or greater, on a mass per kilogram basis, as compared to CFC-11, trichlorofluoromethane CFCl_3 (ODP 1.0). Class I ODSs include refrigerants such as CFC-12, dichlorodifluoromethane CF_2Cl_2 , and fire suppressants such as halons (fluorobromo compounds). Class II ODSs, although not as harmful as Class I, are controlled substances that are known or antici-

. . . an on-site GC/MS system is particularly suited for monitoring and evaluating chemical transport over state as well as international boundaries.

TABLE 2. Performance study results from replicate analyses of a nerve agent and simulant mix.

Analyte	Amount injected (ng)	Average S/N
GA	1.5	5.9
GB	0.6	8.5
GD	0.7	5.3
VX	1.6	6.0
DMMP	1.4	13.6
DIIP	0.6	11.4

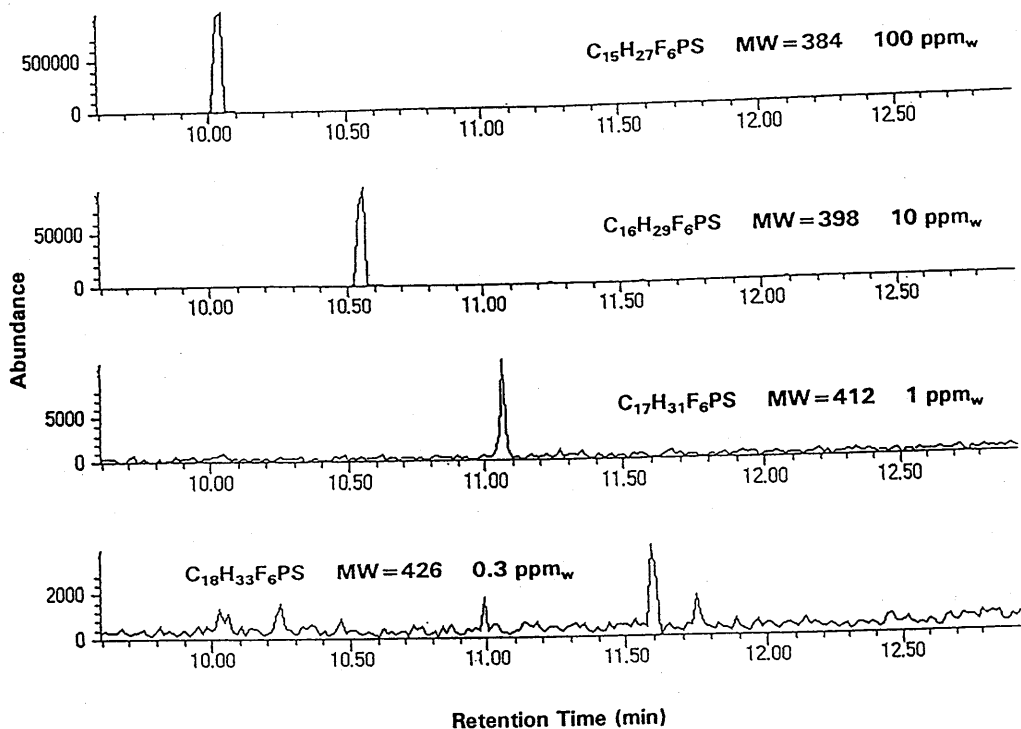


FIG. 16. GC/MS system performance evaluation for chemical warfare applications with C_{15} – C_{18} simulants at various concentration levels.

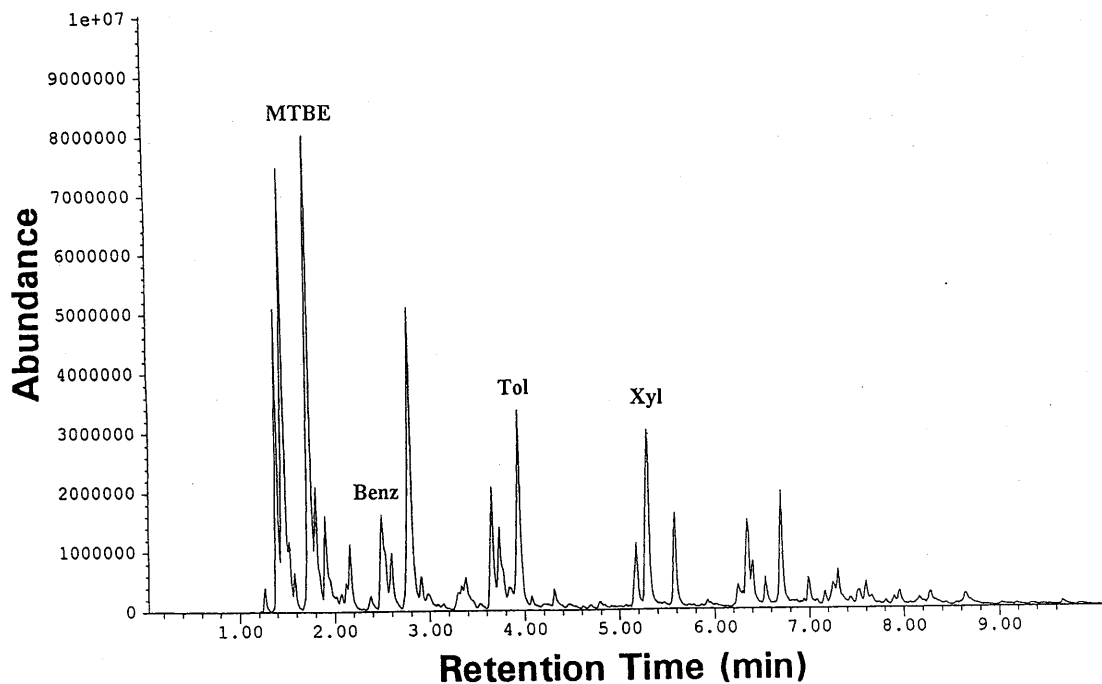


FIG. 17. Analysis of reformulated gasoline. The quantities of MTBE (12.3 volume % = 2.2 mass % oxygen), the only oxygenate identified, and total aromatics (21.3 volume %) are within state limits, but the benzene content (2.6 volume %) exceeds state requirements.

pated to contribute to the destruction of stratospheric ozone, and include hydrochlorofluorocarbons (HCFCs).

The U.S. Customs laboratory has evaluated several chemical factors to determine whether imported CFC is virgin or used material intended for recycling. A major component of laboratory testing is CFC purity via identification of halogenated impurities and contaminants or CFC mixtures with the use of GC or GC/MS. Identification of Class I and Class II CFCs in the field has been accomplished with portable GC/MS in MIMS mode. The CFC samples are introduced directly to the mass spectrometer by injection of a sample aliquot into the pulled air stream, by headspace vapor sampling, or by sampling atmosphere near the valve of an unopened cylinder of CFC. Analysis of CFC-113, trichlorotrifluoroethane $C_2F_3Cl_3$, a Class I ODS, with the direct MS cycle is illustrated in Figure 18. It is important to note that the analysis is complete in 20–30 s, and thereby field-based testing at local seaports, airports, and international borders is possible.³⁴

Conclusions

It is clear that an integrated GC/MS system providing capabilities that are not limited to GC/MS alone is very desirable, particularly for field use. The application of vehicle-

portable and man-portable GC/MS systems is continually expanding; for example, applications even include mobile real-time fugitive emissions mapping.³⁵ Further independent government- and industry-supported verification testing will help bring credence to the use of portable systems.³⁶ Integration of sampling hardware along with the implementation of easy-to-follow software GUIs will facilitate many aspects of field GC/MS analysis. Software systems will evolve to provide not only the analytical results in the field but also the logical consequences that can be derived from the data.³⁷ Fortunately, the electronic and valving hardware can be packaged into smaller and smaller form factors, and if the software operating systems can be designed on a stable, easy to learn, multitasking platform, then portable GC/MS systems have a bright future.

Software systems will evolve to provide not only analytical results in the field but also the logical consequences that can be derived from the data.

Acknowledgments

The author wishes to express appreciation for the technical assistance and support from the Viking Instruments

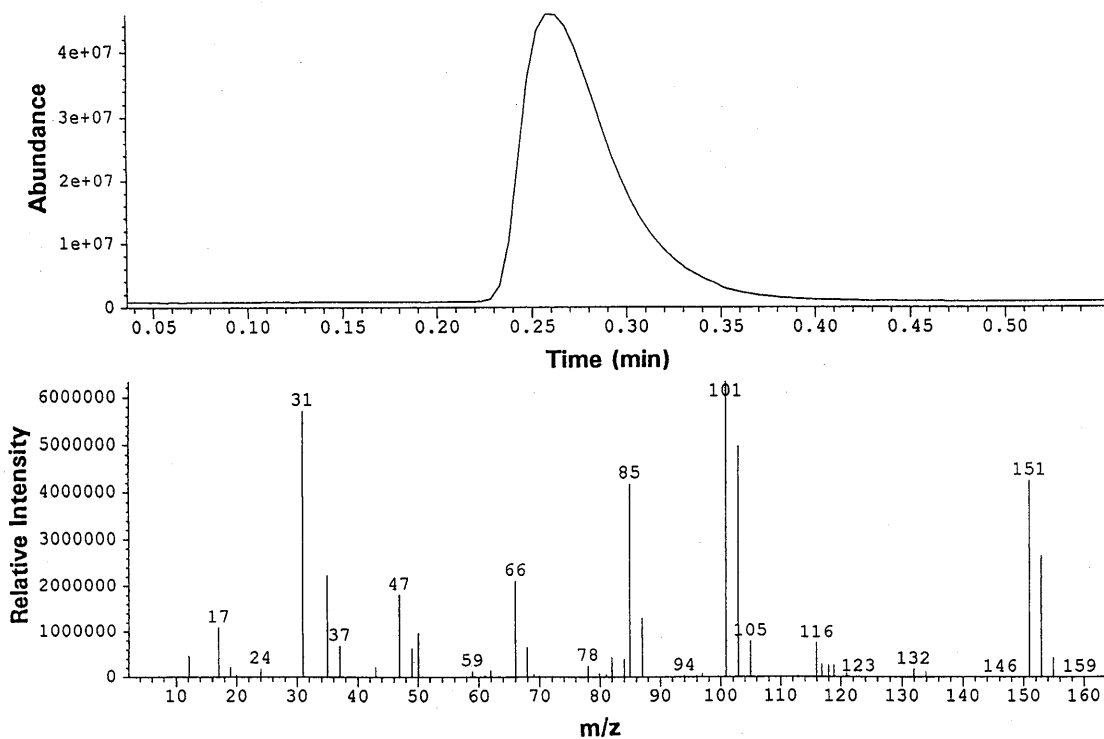


FIG. 18. The top profile is a chromatogram of trichlorotrifluoroethane with the use of the MIMS capability in the portable GC/MS system. The resulting mass spectrum at 0.26 min matches the system library with a quality coefficient of 91.

team. Larry Kaelin, Steve Blaze, and Charles Shields of Weston/REAC also provided technical discussions that influenced the instrument design dramatically.

References

- W. McDonald, M. Erickson, B. Abraham and A. Robbat, Jr., "Developments and Applications of Field Mass Spectrometers" *Env. Sci. Technol.* **28**, 336A, (1994).
- G. Baykut and J. Franzen, "Mobile Mass Spectrometry; a Decade of Field Applications" *TRAC* **13**, 267, (1994).
- E. Winegar, "The Forces behind the Technology" *Env. Lab.* (March 1995).
- T. Francoeur, "Quality Control: The Great Myth" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, Jan. 29–31, 1997.
- G. Matz, W. Schroder, A. Harder, A. Schillings and P. Rechenbach, "Fast On-Site GC/MS Analysis of Hazardous Compound Emissions from Fires and Chemical Accidents" *Field Anal Chem Technol* **1**(4), 181–194, (1997).
- R. Matejczyk, "Clandestine Laboratory Scene Investigation and Processing Using Portable GC/MS" *SPIE Annual Meeting*, Boston, MA, November 1996.
- L. Keith, "Cost-Effective Systematic Sampling" *Envi Test. Anal* **5**(7), 18–23, (1996).
- B. Eckenrode, "A New Integrated Approach To Field GC/MS for On-Site Analysis" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, January 29–31, 1997.
- G. Baykut, "Modular Sampling and Inlet Systems for Mobile Environmental Mass Spectrometry" *TRAC* **14**, 10–23, (1995).
- B. Eckenrode, R. Starzynski, D. Brennan, R. Drew, B. Andresen, B. Ruiz, G. Coutts, J. Bushman, A. Alcaraz and J. Cornish, "Design Concepts and Performance Criteria in the Development of a Compact, Person-Portable GC/MS System" in *Proceedings of the Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, VIP-47, A&WMA, Las Vegas, 1995, p. 589.
- D. Gallis and J. Christenson, "Tandem Level II and Level III Analyses for In-Field Decision Making" in *Proceedings of the Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, A&WMA, VIP-47, Las Vegas, NV, 1995, p. 791.
- J. Christenson, B. Eckenrode and D. Gallis, "Field-Proven Transportable GC/MS: Real-World Case Studies and Success Stories" in *Proceedings of the Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, A&WMA, VIP-47, Las Vegas, NV, 1995, p. 1322.
- W. Eitel, F. Kern and A. Maurer "Applicability of On-Site Analysis and Field Sensors to Special Waste Management and Site Investigation: Recent Results of a Study" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, January 29–31, 1997.
- R. Black, R. Clarke, D. Cooper, R. Read and D. Utley, "Application of Headspace Analysis, Solvent Extraction, Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry to the Analysis of Chemical Warfare Samples Containing Sulphur Mustard and Related Compounds" *J. Chromatogr.* **637**, 71–80, (1993).
- B. Kolb "Quantitative Trace Analysis of Volatile Organic Compounds in Air, Water, and Soil Using Equilibrium Headspace Gas Chromatography" *LC-GC* **14**, 45, (1996).
- Z. Zhang, M. Yang and J. Pawluszyn, "Solid-Phase Microextraction" *Anal. Chem.* **66**, 844A, 1994.
- T. Ashe, T. Lau and R. Pho, "On-Line GC/MS For Predicting Chemical or Physical Properties and Controlling the Blending of Complex Mixtures" in *Proceedings of the 45th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, June 4, 1997.
- Data provided courtesy of Steve Blaze and Charles Shields, Sr. Chemists, Weston/REAC, Edison, NJ.
- B. Eckenrode, R. Drew and G. Robitaille, "On Site In Situ Groundwater Well Analysis Using a Gas Sampling Implant and the Viking Transportable GC/MS System" in *Proceedings of the Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, VIP-33, 1993, p. 615.
- L. Barren, S. Dorn, A. Ortiz, Jr., C. Penney, R. Sheldon, A. Shapiro, J. Berends, Jr. and S. Taborsky, "Rapid Surface Sampling and Archival Record System (RSSAR)," in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, January 29–31, 1997.
- T. Kotiaho, F. Lauritsen, T. Choudhury, G. Tsao, and R. G. Cooks, "Membrane Introduction Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, **63**, 875A, 1991.
- M. LaPack, J. Tou, and C. G. Enke, "Membrane Extraction Mass Spectrometry for the On-Line Analysis of Gas and Liquid Process Streams" *Anal. Chem.* **63**, 1631–1637, (1991).
- M. Mendes, R. Pimpim, T. Kotiaho and M. Eberlin, "A Cryotrap Membrane Introduction Mass Spectrometry System for Analysis of Volatile Organic Compounds in Water at the Low Parts-per-Trillion Level" *Anal. Chem.* **68**, 3502, (1996).
- A. Maden and M. Hayward, "Sheet Materials for Use as Membranes in Membrane Introduction Mass Spectrometry" *Anal. Chem.* **68**, 1805, (1996).
- J. Evans of Battelle Pacific Northwest Labs, Personal Communication.
- B. Eckenrode, "Targeted Source Water Analysis Using the Viking SpectraTrak™ GC/MS" unpublished results as application note.
- R. Shirey, "Fast Analysis of Environmental Samples Using Solid Phase MicroExtraction (SPME) and Capillary GC" *Supelco Reporter* **13**(5).
- J. Niebel of Axel Semrau GmbH & Co., Portable GC/MS application note.
- R. Wells and R. Matejczyk, "On-Site Detection and Identification of Volatile Organic Compounds Emissions from Painting Processes Using the SpectraTrak™ 572" application note.
- S. Liu, J. Chen, R. Crowley, R. Carley, P. Clark and P. Zack, "Using a Single Purge and Trap Gas Chromatograph Mass Spectrometer System to Analyze for Volatile Organics in Air, Water and Soil in a Mobile Laboratory" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, January 29–31, 1997.
- W. Aue, J. Dutoit, A. Niederhauser and W. Schweizer, "Evaluation of Transportable Analytical Instrumentation for Inspections Under the CW Convention at Chemical Production Sites" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Protection Against Chemical And Biological Warfare Agents*, Stockholm, Sweden, June, 1995
- B. Eckenrode, W. Niu and G. Lee, "A Chemical Agent Detection and Identification System" in *Proceedings of the 89th A&WMA*, Nashville, TN, A-1326, 1996.
- R. Simak, D. Reutter and L. White, "GC/MS Analysis of Chemical Warfare Agents: A Benchmark Study Performed with a Commercial Portable GC/MS System" in *Proceedings of the On-Site Conference*, Blaine, WA, Feb. 1997.
- Data provided by courtesy of Timothy E. Burch, Sr. Chemist, U.S. Customs Laboratory, Los Angeles, CA.
- W. McClennen, C. Vaughn, P. Cole, S. Sheya, D. Wager, T. Mott, J. Dworzanski, N. Arnold and H. L. C. Meuzelaar "Roving GC/MS: Mapping VOC Gradients and Trends in Space and Time," *Field Anal. Chem. Technol.* **1**(2), 109–116, (1996).
- L. White and J. Christenson, "On-Site GC/MS Analysis of Volatile Organics in Soil, Water, and Soil Gas: Field Verification of a Transportable GC/MS System" in *Proceedings of the Fifth International Symposium on Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, NV, January 29–31, 1997.
- E. Overton, H. Dharmasena, U. Ehrmann and K. Carney, "Trends and Advances in Portable Analytical Instrumentation," *Field Anal. Chem. Technol.* **1**(2), 87–92, (1996).

ポータブルGC (Voyager) による可燃性ガスのオンサイト分析

パーキンエルマージャパン 応用技術部 世古民雄

1. はじめに

可燃性ガス、有害ガスなどを現場で迅速に分析できるポータブルガスクロマトグラフ・Voyager (パーキンエルマー社製) を紹介します。人命に係わる危機管理の目的で使用するポータブルガスクロマトグラフには、小型・軽量で持ち運びやすく、測定結果の迅速性が要求されます。Voyager は、キー操作のみでサンプリングから定量まで自動で行うことのできるポータブルGCです。Voyager はガスクロマトグラフですから同定手段は無く、保持時間で仮定した成分を定量します。ここでは、本装置の特長とともに火災現場における可燃性ガス、有害成分などの分析例を紹介いたします。

2. Voyager の特長

2.1 概観

装置の概観を図 1-1, 図 1-2 に示します。サンプリング風景の一例です。

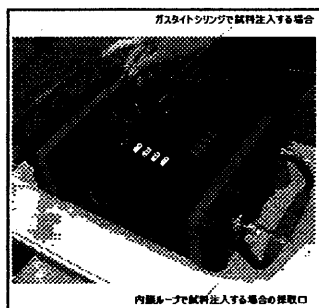


図 1-1 ポータブルGC・Voyager



図 1-2 Voyager によるプラント管理

2.2 装置構成

装置構成を図 2 に示します。バッテリー電源、キャリアーガスポンプ、カラム、サンプリング部、PID検出器、温度制御、流量制御およびデータ処理のGCに必要な機能を全て内蔵し、サンプリングから定量までの作業を1台の装置で行うことができます。

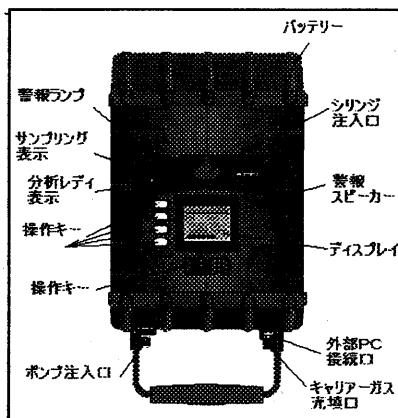


図 2 Voyager の構成

2.3 特長

ポータブルGC・Voyagerの特長を列記します。

- (1) 持ち運びのできるGCです。
- (2) 軽量（6.8kg）です。
- (3) 外部の電源不要です。バッテリーを内蔵しています。
- (4) キャリアーガスボンベが内蔵されています。ただし、日本では小型のボンベを携帯する必要があります。
- (5) カラム交換を必要としません。3種のカラムが内蔵されており、対象成分の分離に必要なカラムをキー入力により選択します。
- (6) 昇温を必要としません。カラム種の選択とバックフラッシュ機能の活用により、昇温することなく分析します。昇温させない理由は、省エネルギー化とランプの汚染防止です。電力消費の激しい昇温をしないことにより、内蔵バッテリーで長時間（6時間または9時間）使用できます。昇温するとブリーディングしたカラム液相によりランプ表面が汚染され、感度低下・不安定の原因となります。
- (7) バックフラッシュ機能により、溶出時間の長い不要の成分を速やかに系外に排出し、全体の分析時間を短縮しています。
- (8) 試料導入は、ガスタイトシリンジによるマニュアル注入あるいは内蔵ポンプによる自動注入が選択できます。
- (9) 高所あるいは地下など作業が困難な場所でのサンプリングには伸長プローブ（オプション）を用います。
- (10) 分析中リアルタイムでクロマトグラムおよび定量結果を表示します。
- (11) アラーム機能があります。定量値が予め設定したアラーム値を超えた場合、アラーム音を発するとともにアラーム灯が点滅します。
- (12) 本体にデータ（クロマトグラムおよび定量結果）保存します（10分のデータで約40サンプルまで）。
- (13) 外部コンピュータで再解析が行えます。
- (14) 保守が簡単です。

2.3.1 カラム構成と分離

カラム構成の一例を図3に示します。プレカラムとカラムA、カラムB、カラムCの3種のカラムが用意されています。注入された試料は、まずプレカラムで分離された後、選択された本カラムに入り分離を続けます。分析対象成分の最後の成分がプレカラムを通過した時点でバッ

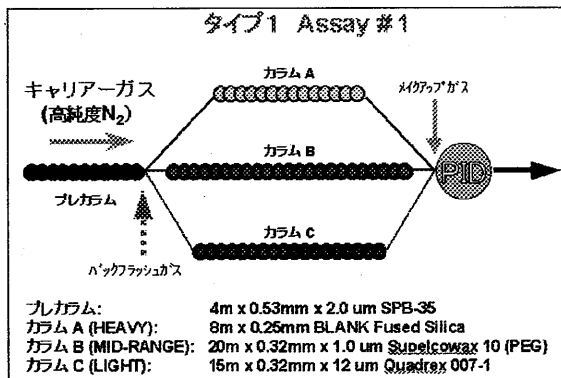


図3 カラム構成（タイプ1）

クフラッシュをかけ、プレカラムに残留している溶出の遅い成分を系外に排出し分析カラムには入れません。その様子の一例を図4に示します。バックフラッシュ時間を110秒に設定することによりテトラクロロエチレンは分析カラムに入っていないことが分ります。実際の未知試料には、分析対象でない不要の高沸点成分が含まれているケースがほとんどですが、同様の原理で対象とする成分より高沸点の成分は分析カラムに入れませんが、したがって、トータルの測定サイクルを短くすることができます。

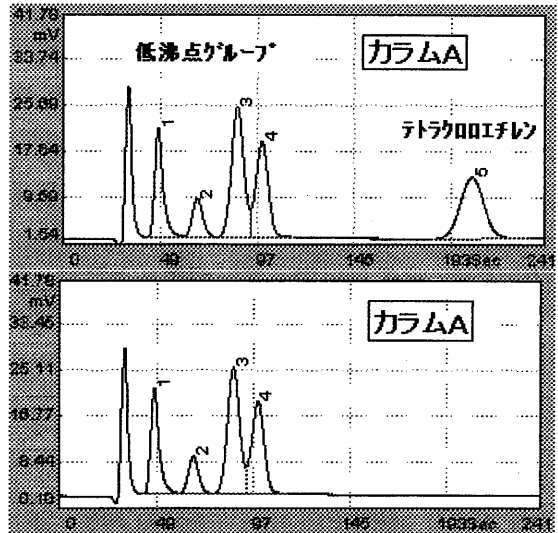


図4 バックフラッシュ機能

1つの試料について2種のカラムを利用することで分析時間を短縮した例を図5に示します。この例では、カラムCで全成分を分離するのに35分を要することを示しています。特にトリクロロエチレンの溶出後テトラクロロエチレンまでが長く、不要の時間であることがわかります。そこで溶出時間の長いテトラクロロエチレンのみカラムAで分析(4分)し、トリクロロエチレンまでの5成分をカラムCで分析(16分)することにより合計20分で済ませることができたこととなります。

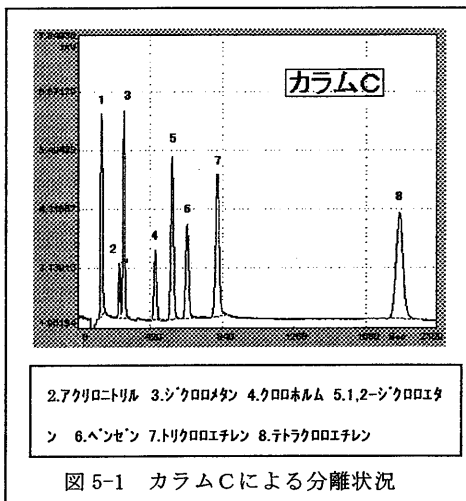


図5-1 カラムCによる分離状況

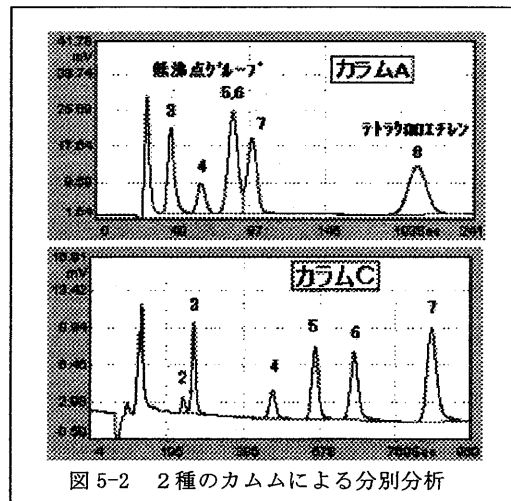


図5-2 2種のカラムによる分別分析

2.3.2 検出器と感度特性

分析カラムより溶出した成分はキャリアガスとともにPID検出器に導かれます。PID検出器は、アンプル形状のFUVランプに高周波を当てることで発生する光子により物質をイオン化し検出するもので、各化合物固有のイオン化ポテンシャルによって選択性、感度が異なります。本装置の光子エネルギーは10.6 eVで一般的な10.2 eVより高いのが特長です。10.2 eVでは検出できないエチレン、エチレンオキサイド、エタノール、硫化水素などを含む、イオン化ポテンシャルが10.6 eV以下のでしかも内蔵カラムで分離可能な気体成分が分析の対象となります。検出できなかったり検出しにくいイオン化ポテンシャルの高い成分の例を表1に示します。

ランプ交換は非常に簡単で、2 cc 程度のアンプル形状のランプを専用工具一つで2~3分以内に行うことができます。なお、他項で述べたように感度低下の起こりにくい工夫がなされており、頻繁に交換する必要ありません。

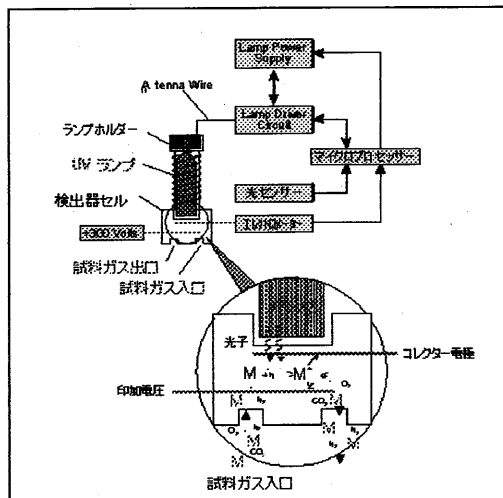


図6 PID検出器

表1 検出できない・しにくい成分

検出できない成分	検出しにくい成分
メタン	プロパン
エタン	アセチレン
ホルムアルデヒド	メタノール
蟻酸	アクリロニトリル
アセトニトリル	塩化メチル
四塩化炭素	クロロホルム
F-12	塩化エチル
F-13	1,1,1-トリクロロエタン
F-21	1,1,2,2-テトラクロロエタン
	F-11
	F-113

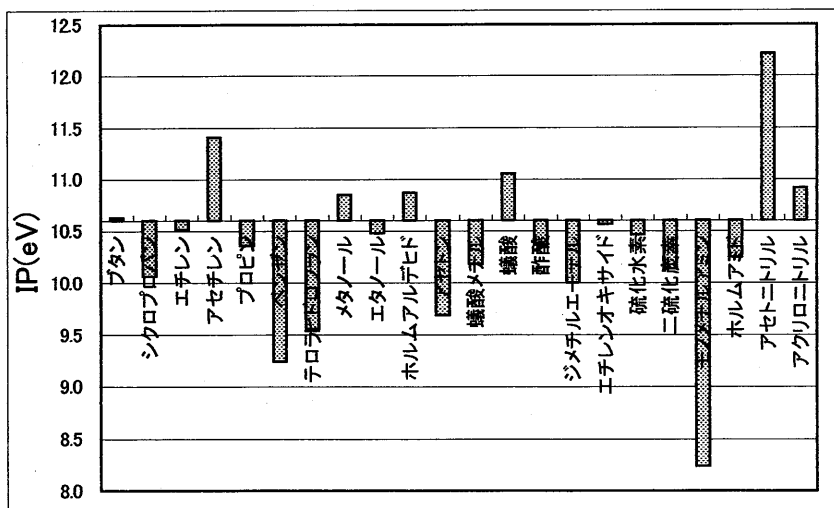


図7 物質とイオン化ポテンシャル

2.3.3 立ち上がり時間・安定性

緊急時分析では、装置の立ち上げ後できるだけ短時間で使用できるKとが要求されます。図8は電源投入30分後の10分サイクルでの安定化の様子です。電源投入後約30分で分析を開始できることを示しています。なお、本装置は温度が安定化した後、PIDのチューニングを自動で行い、正常であればReadyランプが点灯し分析可能であることを知らせます。図9は電源投入30分後1回目の日変動の様子で、非常に安定していることがわかります。

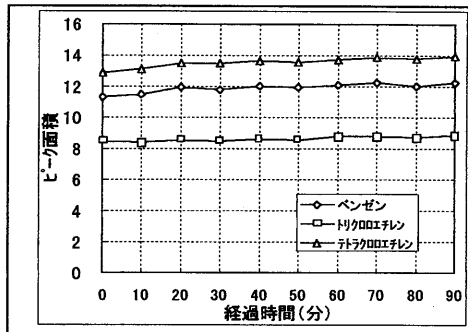


図8 立ち上がり時間

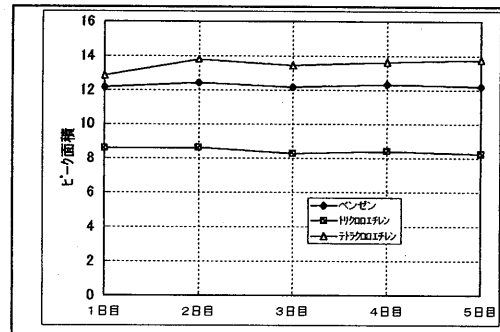


図9 安定性

2.3.4 再現性

HAPs (10ppmv) を試料として、クラマト分離させて得た各成分のピーク面積と保持時間の再現性の一例を表2-1に示します。また、TVOCモードで得た再現性を2-2に示します。いずれも非常に安定し再現性のよい結果を得ています。

表 2-1 各成分の再現性

ピーク面積					
	A	B	C	D	E
1	1385	2043	2795	1887	3084
2	1334	1997	2730	1841	3047
3	1291	1956	2668	1787	2979
4	1255	1915	2603	1760	2930
AVE	1316	1978	2699	1819	3010
SD	56	55	82	57	69
RSD%	4.3	2.8	3.1	3.1	2.3
保持時間(秒)					
	A	B	C	D	E
1	198.2	254.4	309.3	400.3	452.4
2	198.0	254.4	309.1	400.0	452.4
3	198.0	254.4	309.1	400.0	452.4
4	197.6	253.9	308.3	398.7	450.8
AVE	198.0	254.3	309.0	399.8	452.0
SD	0.25	0.25	0.44	0.71	0.80
RSD%	0.13	0.10	0.14	0.18	0.18

表 2-2 TVOCの再現性

HAPs(10ppmv)	
1	10.0
2	9.7
3	10.1
4	11.3
5	10.8
6	11.2
7	10.6
8	11.5
9	11.5
10	11.2
AVE	11.2
SD	0.4
RSD%	3.3

3. 実施例

以下に実施例を紹介します。

3.1 火災現場における燃料種の判定

可燃性物質の貯蔵されている火災現場では、消火活動に当たって可燃性物質の種類など情報収集が重要であり、現場での迅速分析・迅速判定が役立つとされています。これらの分析は、非常に緊急を要するとともに危険性を伴うことから、小型・軽量で持ち運びやすく、操作が簡単であることが要求されます。あるいは消火後における火災原因の究明の手段として、原因物質を現場で迅速に判定する必要があります。ガソリンと灯油のパターンを図10に示します。ガソリンと灯油とはパターンが全く異なることが分ります。試料による成分組成の違い、PID検出器の特性によるもので、ガソリンでは芳香族炭化水素を特徴的に検出しています。このような用途の分析には予め想定される試料のパターンのデータ収集を行っておくと判定に有効です。

3.2 漏洩ガソリンのモニタリング

ガソリン貯蔵タンクから漏洩したガソリンのモニタリングに活用する例を図11に示します。ベンゼンをモニタリング成分とすることにより、漏洩ガソリンの測定をわずか5分間隔で行うことができます。ガソリンには、低級の脂肪族炭化水素に少量の芳香族炭化水素が含まれています。PID検出器は、炭素数の小さい脂肪族炭化水素を検出しません。それに対して、芳香族炭化水素には高感度を示します。これら試料の特性、PIDの特長およびVoyagerの持つバックフラッシュ機構により、危険物質の迅速分析を実現しています。貯蔵タンクに限らず様々な施設からのガソリンの漏洩ポイントを検索するスポット測定あるいは、漏洩の可能性のあるポイントでの連続モニタリング測定に有効です。またタンク洗浄作業時の危険防止を目的とした残留ガソリン濃度の測定に活用できます。

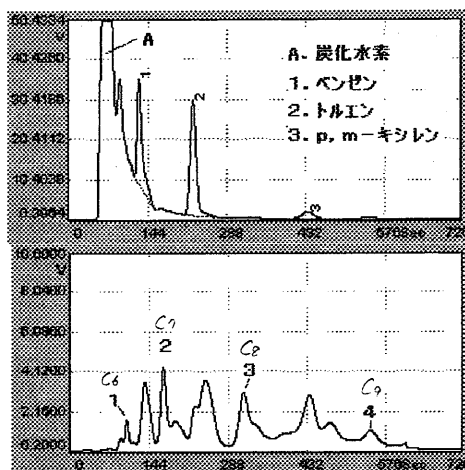


図10 ガソリンと灯油のパターン

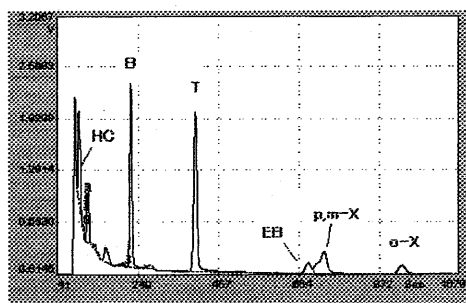


図11-1 ガソリンのパターン

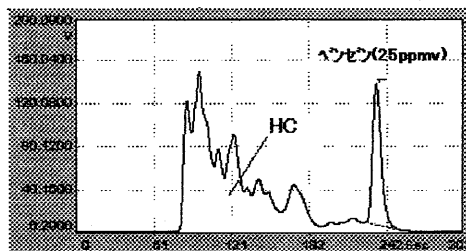


図11-2 漏洩ガソリンの迅速分析

3.3 化学工場内作業現場

化学物質を取り扱う化学工場からは有害物質が排出される危険性があります。そのような危険・有害物質を取り扱う工場での作業現場の雰囲気ガス、あるいは排気ダクトからの排気ガスの濃度管理が要求されています。また重大な事故をもたらす可能性のある、プラント配管からのガス漏れチェックは、危険防止の目的から重要な項目の一つといえます。たいていの工場では、取り扱う物質が分っており、測定の対象となる成分を特定することができることから、予め分析条件を整えておくことができます。

3.3.1 化学工場の排気ダクト

ダクトの排気口から大気へ放出される有害成分をモニタリングした例を図12に示します。

トルエンなど複数の成分を高感度に検出しています。このうち、トルエンについて30分間隔の経時変化を図13に示します。

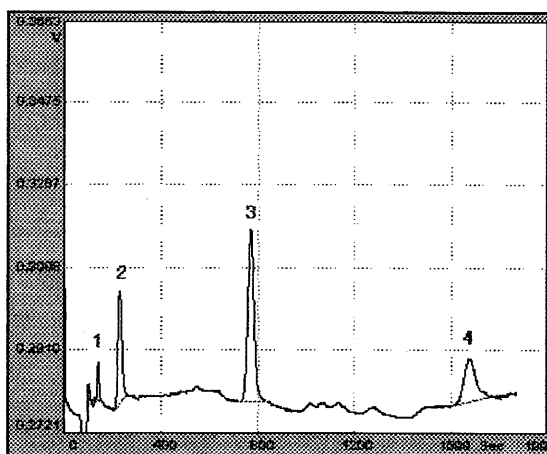


図12 化学工場の排気ダクト

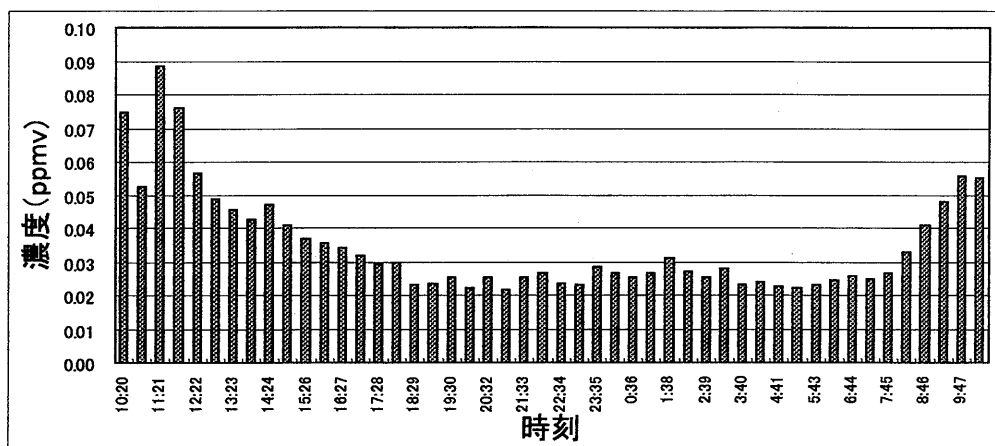


図13 経時変化

3.3.2 化学工場の製造現場における二硫化炭素の測定

二硫化炭素を使用する化学工場の製造現場に装置を置き、7分間隔の自動分析を行って得たクロマトグラムと経時変化の例を図14および図15に示します。この例のように、特定の成分の濃度管理によく用いられてきた検知管法に比べ、本法では人手あるいはランニングコストが殆ど掛からない最も合理的測定法と言えます。

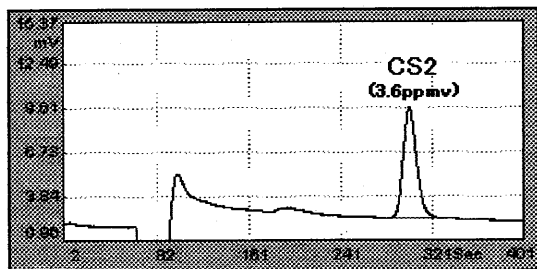


図14 製造現場の二硫化炭素

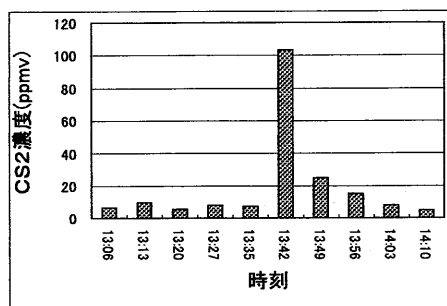


図15 経時変化

3.3.3 化学工場内における1, 3-ブタジエンの測定

化学コンビナートの一角にある某化学工場内空気中の1,3-ブタジエンの測定例を図16に示します。1,3-ブタジエンはその有害性から優先取組み物質に指定されています。本例では、わずか4分で分析結果が得られています。共存すると予想される低級の炭化水素はイオン化ポテンシャルが高く応答していません。PID検出器の特長とVoyagerの機能で非常に効率的な測定を行うことができました。

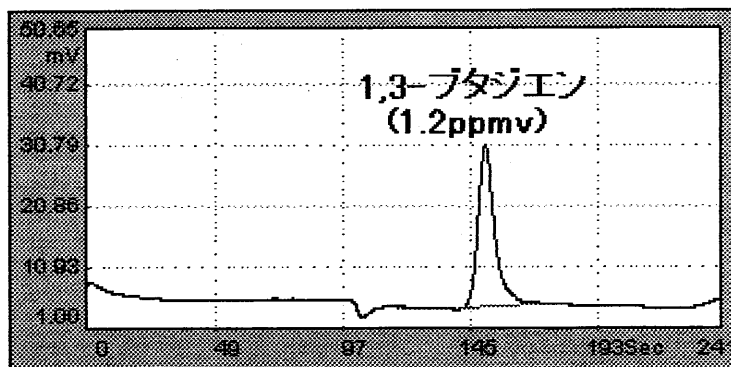


図16 化学工場内における1, 3-ブタジエン

4. おわりに

人命に係わる危機管理を目的とした可燃性有機物の迅速分析、作業現場における有害物質のモニタリングにポータブルガスクロマトグラフ・Voyagerが活用できることがわかりました。特に対象物質の特定できる化学工場での自主管理に有効であり、今後ますます活用されるものと考えられます。

爆発物探知機はテロリストなど不審な人物が、爆発物や麻薬など一般市民に多大な危害を加えたり、迷惑となるような物品を国境を越えて、または大勢の人が利用する飛行機や船、列車などの公共機関に持ち込まないようにするため、事前に発見し、阻止するためのものです。また、同時にそれが果たしてなんなのか判らないような物質を爆発物や麻薬であればその種類までを瞬時に判別できるものです。ハイジャック、テロ事件は多くのけが人や犠牲者がでますし、麻薬であればそれを国内で販売するでしょう。それらを水際でくい止める必要があります。

通常、空港で私たちが目にしたりするセキュリティー設備にはX線による検査機があります。拳銃やナイフはX線探知機や金属探知器で発見できるのですが、多くの人の命を奪う爆発物は発見できません。

金属探知器で金属の一部は発見できるかもしれませんが、時限爆弾等は発見できないかもしれません。そこで、それらの物質を発見できるように開発されたのがEGISです。

ではどうやって、爆発物や麻薬を探知しているのでしょうか？

爆発物探知機には一般的にイオン移動度分析法 (ION Mobility Spectrometry) 方式を使用したものと、ガスクロマトグラフを使用したものがあります。

イオン移動度分析法は様々な薬品類に反応し、幅広い検知能力があり、比較的コンパクトかつ安価に生産することが可能です。しかし、分離をおこなって分析を行うガスクロマトグラフと比べ誤認識し易い欠点があります。また、放射性同位元素Ni63(15ミリキュリー)を使っているので移動や購入時に許可が必要です。

EGISはガスクロマトグラフの原理を使用しています。ガスクロマトグラフはご存じの通り、非常に正確に様々な物質を分離して、定性と同時に定量を行うことができます。(この場合、定量はあまり意味を持ちませんが) また感度がよく、単純な原理で信頼性があります。法鑑定でも同様の方法で測定されています。めんどろな届け出や、許可も必要ありません。ですから爆発物や麻薬などを発見するだけではなく、その種類まで調べることができるのです。

EGISは爆発物から発する揮発性物質や、微量の残留物をサンプリングし、探知しています。EGISの感度は非常によいので、荷物の中にある爆発物だけではなく、それをふれた指先や、衣類などからもその残留物より探知できます。

しかし、それだけではありません。

うまくサンプリングをして、一般的に売られているガスクロマトグラフにかければ、たしかに爆発物を探知することができます。ラボでの分析ではそれでも用を足せるかもしれませんが。しかし実際にはそうはいきません。実際の作業では非常に多量の荷物や人間を検査しなくてはなりません。ガスクロマトグラフで非常によい定性を行い、間違わないように迅速に作業を行う必要があります。また、実際に作業を行うのが研究所の測定者ではなく、警備員や警察であることも忘れてはなりません。

EGISは単に選択性の良い分析装置であるだけでなく、非常に迅速なスクリーニングができる探知機であり、その原理を知らない人が操作をしても同様な結果がでなくてはなりません。

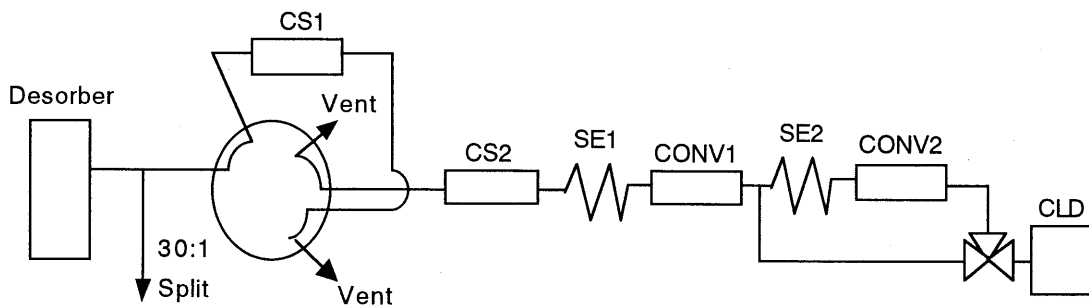
EGISはEGDN* 1, NG* 2, PETN* 3, RDX* 4, DNT, * 5, TNT* 6等の爆発物からの揮発性物質やパーティクルを2つのカラムを使用して分離します。この方法により通常は検知しにくいとされているDNTやTNTを検知しています。

この技術を開発して製品化するのにTDXは25年の月日がかけています。その非常に高速で昇温を行い分析時間を短縮するというノウハウは今一般的なガスクロマトグラフに応用され、Flash-GCや、EZ-Flashとして研究者のお役に立っています。Flash-GCは前処理を行うバルブやコールドスポット等を備え、EZ-Flashは市販のガスクロマトグラフをFlash-GC並みの高速分析を安価で供給しています。

これらのカラムは300度/3秒で昇温されています。
各成分の平均的なリテンションタイムは次のとおりです

成分	リテンションタイム	名前
* 1 EGDN	2.6 SEC	ジニトロエチレングリコール Dinitro Etylene Glycol
* 2 NG	3.5 SEC	ニトログリセリン Nitro Glycerine
* 3 PETN	4.3 SEC	ペントリット Penta Erithrol Tetra Nitrate
* 4 RDX	4.9 SEC	
* 5 DNT	7.3 SEC	
* 6 TNT	8.0 SEC	トリニトロトルエン Tri Nitro Toluene

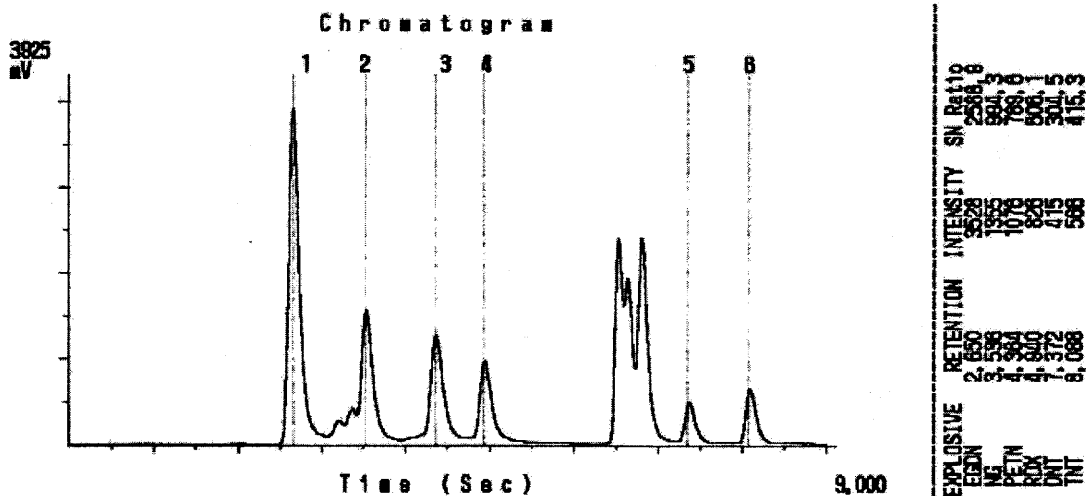
これらの分離された各成分は窒素の化合物であり、コンバーターを通すことによりNOに変換して化学発光法の検出器により測定します。



構成図

サンプルワイプでふき取られた成分はdesorberで吸収され、CS1,CS2にトラップされ、SE1又はSE2で分離され、CONV1,CONV2でNOに変換されてCLD検出器で検出されます。

試薬によるクロマト例を下図に示します。



しかし、一般のガスクロマトグラフと比較して非常に早い性能を持っているEGISでも一回の測定に一周期10から15秒かかります。X線検査機で荷物が通過するのが5から7秒で一台の装置ではチェックし切れません。

現状ではX線検査機で検査を行い、怪しい荷物をぬき出して、一台のEGISを使用し、チェックを行っています。サンプリングに15秒以上かかるので2人で一台を使用しています。

ある空港では数台に一台のEGISを設置して、爆発物の検査を行っています。

しかし、完全に密閉された荷物を持ち込まれたら検出できるのか、疑問に思います。犯人は何らかの形でその爆発物をふれるか、直接ではないにしろ、その一部が手に触れ、持ち手などのふれる部分に付着して探知できると考えられます。

映画や小説のなかでは、犯人からの電話などでこのビルの中に爆弾を仕掛けた、などということがよくあります。こんな場合にこの探知機で探せるか？というとはやはり、そう簡単にはいかないでしょう。警察総出でサンプリング用のペーパーを持って、ビル中くまなくこすって、それをすべて分析するのは相当の手間と時間が必要でしょう。しかも、いつ爆発するかもしれない爆弾がビル内部にあると知っていたら、そんなことはできないでしょう。そんな場合にはこの探知機は、爆発物を発見する能力はありません。

しかし、揮発性の爆発物で、運良く犯人が証拠を残しながら移動した場合は、室内の空気中に残っているかもしれません。その場合は探知可能かもしれません。

実際の検出感度は感度の良いラボ用で数Pg、スクリーニング用で数百Pgです。

現在、プロトタイプでゲート式のEGISが、外国の検査機関で試験中です。このゲート式には2台分のEGISが組み込まれ、倍の速度で一分間に8～10人スクリーニングします。また、金属探知機等も組み込まれ、一セットですべてセキュリティチェックが可能になります。

しかし、体につけるよりも、預ける荷物に入れる場合が想定されるので、ボディチェックとともに、預ける荷物の方も十分にチェックする必要があります。

IATA/IASSOの集会在最近ロンドンで開かれ、イギリスの通産省の方が、すべての荷物をX線探知機と、EGISによりスクリーニングするという意見を出しました。そのため、実現に向けて一年間のテストが行われています。

現在、EGISが設置されている国と、数をお知らせすることはできるのですが、あまり自由な情報交換のできるような産業でないため、たとえばこれまでこの爆発物探知機で何人ぐらい逮捕されたとか、爆弾を使ったハイジャックの数だとか、有名な事件で使われた例など、あまり情報がありません。また、EGISを設置したことにより、

ハイジャックの件数がこのぐらまで落ちましたとか、実際の数字がでない上、判断が難しいものです。

ここに、使用現在されている国や、実用例を示します。

イギリス ヨーロッパをはさむ海峡の下をむすぶチャネルトンネルのイギリス鉄道の貨物と乗客を検査するために設置されています。

アメリカ ニューヨークでは爆発後の処理の専門家は爆発で使用された爆薬の種類を調べるのに現場分析用にEGISを使用しています。現場で分析された爆薬の種類に応じた対応がとられます。

スコットランド グラスゴー

イギリスには数十台のEGISが購入され、国内の空港などで使用されています。

イスラエル ラファイア

イスラエルの国境でEGISが使用されています。イスラエルでは空港よりも国境で多くEGISが使用されています。

ドイツ フランクフルト

ドイツはイギリスと同様、非常にセキュリティーが厳しい国で、国内に数十台、空港に多く設置されています。

その他、設置数の多い順にUSA、スペイン、サウジアラビア、スイス、アラブ連邦共和国、等、26カ国で約300台、のEGISが使用されています。(1998年現在)日本にも数台設置されています。

EGISシステムは世界中の5カ国(90年現在)で空港を想定した場合を含む動作テストで十分に実用性を証明されています。さらに、1990年11月に連邦航空局(USA)によるテストも受けました。空港等の総合的なセキュリティーを提供できる探知機です。

人間が見ても嗅いでも判らないような爆弾を発見し、同時に種類も認識できることで、より多くの情報を入手でき迅速に対応する事が可能になるのです。

また、麻薬の探知については爆発物と同様な原理で検知するので、窒素化合物であることが条件です。そのため、マリファナなどは検知できません。嗅覚で探す犬とは違いますので仕方はありませんが。また、爆発物よりも、よりリテンションタイムが幅広く存在しているので、爆発物と同じ装置では測定できません。したがって、麻薬に

は麻葉専用の探知機を使用する必要があります。

PAS 技術を用いた携帯型分析器による有毒ガス測定

松下インターテクノ（株） 杉野晃男

1. はじめに

近年、工業化の拡大と共に人体の安全性や環境に対する関心が非常に高まり、微量の有毒・汚染ガスを検出する高感度で信頼性の高い測定手法が要望されています。

初期のガス検出器は原始的で、最も一般的な手法は鳥カゴのカナリヤで試すことでした。つまり、鳥が死ぬ時に、作業者が部屋の外に出ることで安全は確保できました（図1.参照）。この手法は、数年前の松本サリン事件に未だ採用されていた事は、まだ記憶に新しく、従って、カナリヤは様々な技術に取って代わる道具なのです。鳥がガスで死ぬことによって、致死量がどの程度であったかを、比較的容易に知ることができます。これよりもさらに発展的方法は、分光法、クロマトグラフィ、化学反応、電気化学検出等の広範囲にわたる測定原理に基づいています。多くの技術があるにもかかわらず、最適な技術を選び出すことは容易ではありません。その中で、赤外線分光法は一般的な手法です。分光による方法は、感度が高く、選択性が良く、応答が速く、さらに妨害に対するイミュニティ（免疫性）が高いという特徴を持っています。分光によるモニタリングの利点は、消耗品が不要で、メンテナンス費用や人員費がかなり削減できることです。

光音響分光法（PAS）とは、特に高感度をもたらす分光法の一つで、近年、光音響分光法（PAS）が見直されています。その理由は一般の分光器よりも感度がよいからです。全ての分光器は物質が吸収する光量を測定することで、情報を定性かつ定量的に与えます。PAS は、これを高感度で簡単に測定します。

ガス検出器は高感度であることが要求されます。近代的な研究施設や工場は非常に低レベルであっても、危険な有毒ガスをしばしば取り扱うことがあります。日常の生活で汚染ガスが発生し、ガスの種類によっては微量であっても長期間暴露されると危険です。この場合に PAS は他の技術に比べて高感度であるため、人間の安全性を守ると言う意味で特に有効な方法です。

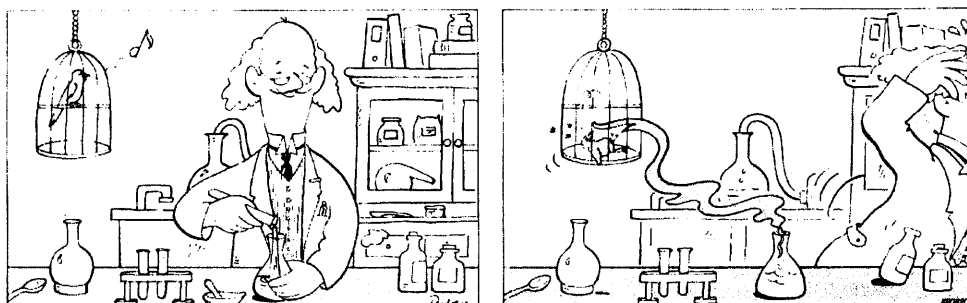


図1. 初期のガス検出器

2. 音響分光法の原理について

(1) 光音響効果

光音響効果として知られているこの現象は、図 2.に示すように、チョッパ回路を通過する光が吸収されることによって封入されたサンプルから音が放射されることです。

ガスが光の照射を受けると、入射する光のエネルギーの一部がガスの濃度に比例して吸収されます。吸収される光エネルギーは直接に熱として放出され、これが容器内の圧力を上げる原因となります。入射光がある周波数で変調されていれば、圧力の増減は変調周波数の周期となります。一般に知られているように、圧力の波動つまり音波はマイクロホンで容易に測定できます。この周波数が 20Hz~20kHz であれば耳で聞き取ることができます。

放射される音の強さは、ガスの性質、濃度、入射光の強さという多くの要因に依存します。

分光で達成される選択性は、物質がその特性で決まる特定波長の光を吸収することに基づいています。

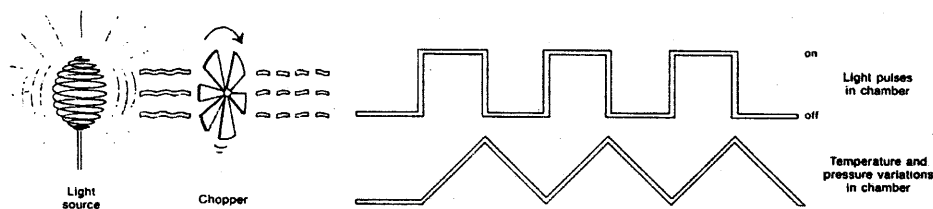


図 2. 光音響効果の現象

(2) 光 源

ガス検出や分析に最適な光源のタイプは、電磁波スペクトルの赤外領域（特に $650\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ）の光です。

太陽光は最も一般的な赤外線的光源です。アレキサンダー・ベルは光音響の実験に太陽光を用いました。また、太陽光は最も低価格の光源ですが、彼がコメントしているように太陽光は最も信頼できない光源でもあります。

太陽光の代わりに信頼できる優秀な光源は白熱光源です。最も簡単なタイプは、高温で加熱する線状フィラメントです。これは、安定で低価格かつ長寿命という利点を持っています。スペクトル出力は赤外領域の 70~80%の連続スペクトルを持っています。

狭帯域幅の放射は分光のために必要です。その理由は、白熱光源が必要な波長帯域だけを通過させる光学系と組み合わせて用いられるからです。フィルタは固定した波長だけを照射するために用いられます。連続的に同調可能にするために回折格

子、プリズムまたは干渉計が用いられます。

(3) 光学フィルタ

各光学フィルタの基本デザインは同じですが異なった特性を示します。フィルタのデザインはMIL-SC-48497Aの諸要請に適合しています。

それぞれのフィルタは3つの分離した赤外線パスフィルタから成っています；1つはバンドパスフィルタで、他の2つは長波長ストップフィルタと短波長ストップフィルタです。バンドパスフィルタは非常に特有な透過特性を持っています。

光学フィルタの 型番	中心周波数		バンド幅 %
	μm	cm^{-1}	
UA0987	3.4	2950	6.0
UA0986	3.6	2800	3.0
EB6009	4.3	2347	2.0
UA0983	4.4	2270	1.3
UA0985	4.5	2215	2.0
UA0984	4.7	2150	3.0
SB0527	5.1	1985	2.0
EB6010	5.9	1700	5.9
UA0968	7.7	1291	5.5
UA0969	8.0	1254	5.5
UA0970	8.2	1217	5.5
EB6008	8.3	1210	3.0
UA0971	8.5	1179	6.0
UA0972	8.8	1139	6.0
UA0973	9.1	1101	6.0
UA0974	9.4	1061	6.5
UA0936	9.8	1020	6.5
UA0975	10.2	981	6.5
UA0976	10.6	941	7.0
UA0988	10.6	946	3.7
UA0977	11.1	900	7.0
UA0978	11.6	861	7.0
UA0979	12.2	822	7.5
UA0980	12.8	783	7.5
UA0981	13.4	746	7.5
UA0982	14.1	710	7.5

表 1. INNOVA 社光学フィルタの仕様

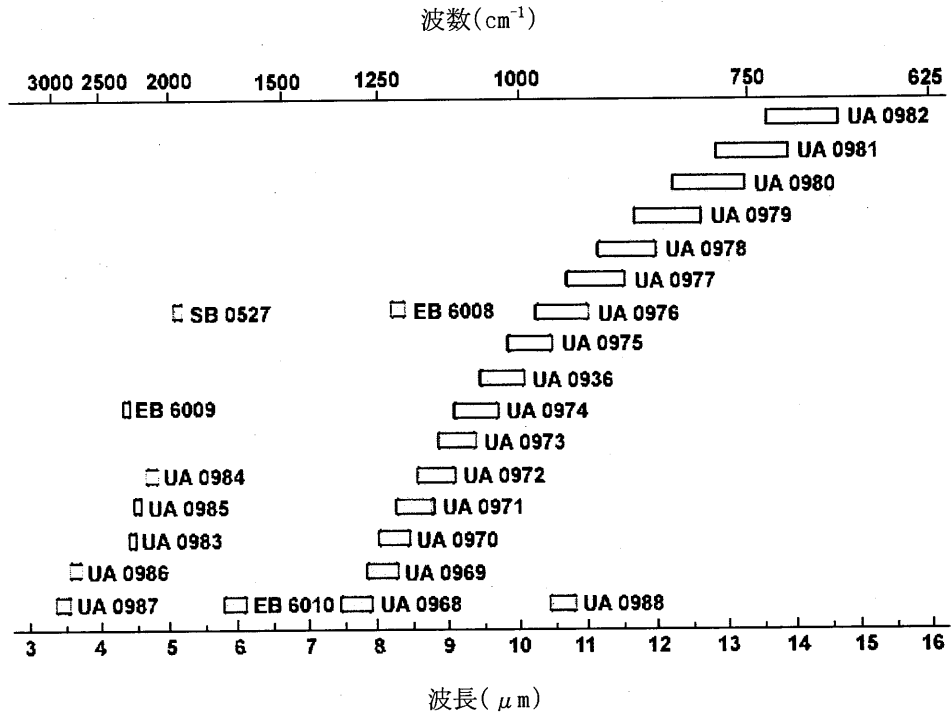


図 3. INNONA 社光学フィルタの中心波長と半値バンド幅

(4) 赤外光の吸収

赤外線は周波数は図 4. に示すように、分子運動の周波数と同じ程度です(約 10^{13} Hz)。仮に赤外線の放射周波数が分子の振動周波数と正確に一致すれば、赤外線の放射は分子と相互作用し、分子にエネルギーを伝達します。分子がこの放射を吸収すれば、(元の周波数において) 大きな振幅で振動します。

言い換えれば、広帯域の光がガス中を通過する時に、いくつかの周波数成分は吸収され、その他の成分は吸収されることなく伝搬されます。吸収される周波数成分は、ガス分子の振動モードの共振周波数、または振動の高調波に相当します。同様に、単色光がガス中を通過するとき、単色光の周波数がガス分子の振動周波数に一致すれば吸収だけが生じます。この場合には吸収される光の量はガ

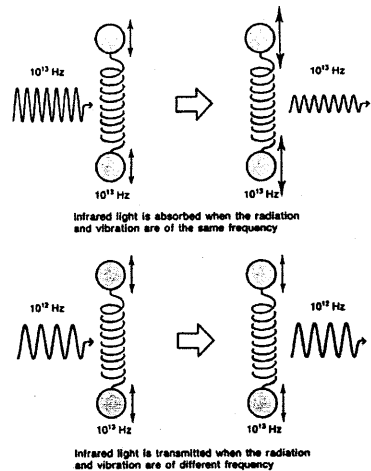


図 4. ガス分子の振動モードの様子

ス濃度に直接比例します

(光の周波数とチョッパの変調周波数、つまり変調周波数で生じる音の信号周波数と混同するべきではありません。)

(5) 測定サイクル (図 5. 参照)

- ①ポンプは測定システムの“古い”空気を排気して、2つのエアフィルタを通してサンプル点から空気を吸気し、そして空気の“新しい”サンプルと置き換える。
- ②“新しい”空気サンプルは入口と出口バルブを閉じることによって分析セルを密閉する。
- ③赤外光はミラーで反射され、パルス光を作る機械的チョッパを通り、その後フィルタカロセルの光学フィルタの1つを通過する。
- ④光学フィルタを通過した光はモニタするガスで(選択的に)吸収され、ガス温度が上昇する。ガス温度はパルス光のため上昇/下降する。このことは、密閉したセルのガス圧(音響信号)の増減を生じる。
- ⑤セルの壁に取り付けたマイクロホンは、セル内のガス濃度に比例した圧力波を測定する。
- ⑥フィルタカロセルが回転すると光が次のフィルタを通過し、新しい信号を測定する。このステップをくり返す回数は、モニタするガスの数に依存する。応答時間は1種類のガス、または水蒸気を測定して約13秒、5種類のガスと水蒸気を測定する場合は40秒である。

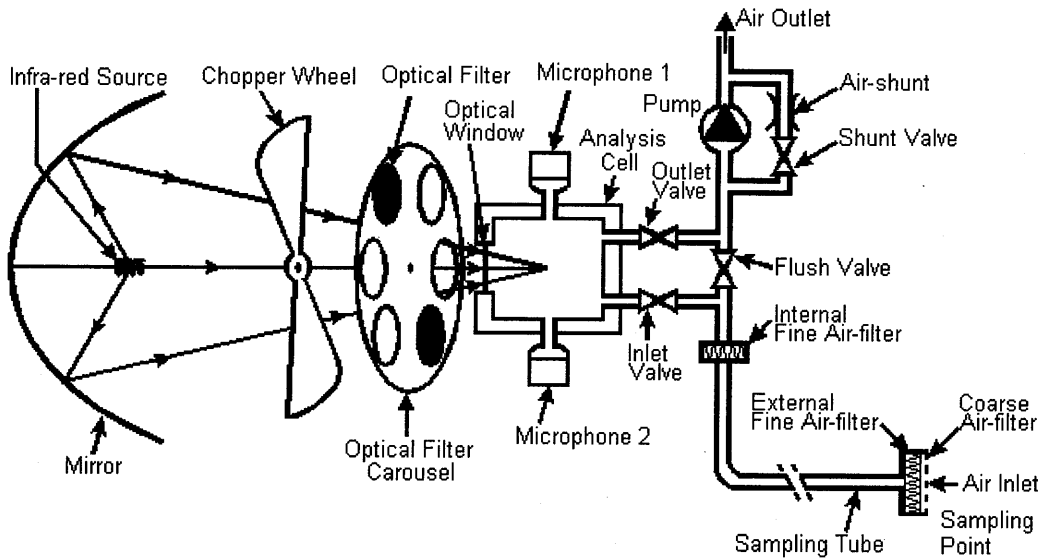


図 5. INNOVA 社 1312 型光音響マルチガスモニタの測定システム

3. 光音響分光法による毒性物質の測定について

(1) 対象ガス

最も一般的に貯蔵されている化学兵器ガスを図 6. に示します。ここには生物兵器は含まれておりません。生物兵器は極めて有毒であり、PAS では検知できません。PAS で検知可能な各化学兵器ガスの赤外吸収スペクトラを図 7. に示します。図 7. に示すように、検知波長として使用する吸収エネルギーの強い波長域を矢印で記しています。図 7. でわかるように、神経ガスと DMMP はすべて同じ波長に強い吸収スペクトラがあります。それゆえ、これらすべてのガスを 1 枚の光学フィルタで検知することになります。つまり、これらのガスを特定して測定できないことを意味します。

Chemical Warfare Agents Stockpiled Today	
Nerve agents	
Tabun	GA
Sarin	GB
Soman	GD
	VX
Blister agents	
Mustard	H
Lewisite	L
Choking agents	
Phosgene	CG
Blister agents	
Hydrogen cyanide	H
Cyanogen Chloride	L

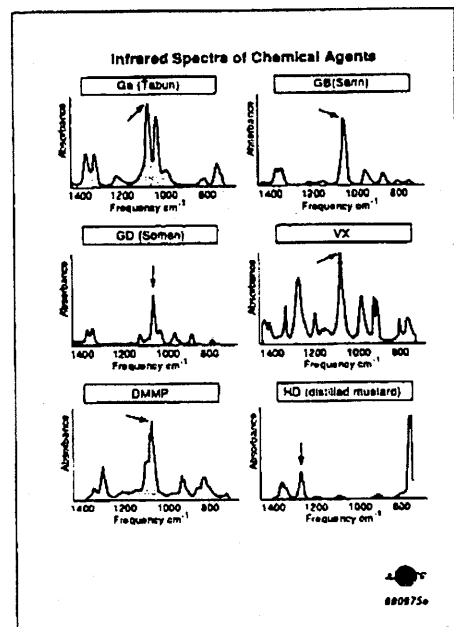


図 6. 貯蔵されている化学兵器 (1989 年)

図 7. 化学兵器の赤外吸収スペクトラ

検知範囲と光学フィルタの選択は、図 8. に示します。INNOVA 社ガスモニタの特徴である広いダイナミックレンジにより、直線性が保たれ、連続して結果が得られます。本モニタの感度は、G-ガスに対しては非常に良く、VX-ガスにも良く、マスタードガスやその他リスト上のガスに対しても十分な感度を持っています。正しい光学フィルタの選択により、低い濃度まで検知が可能になります。マスタードガス用の光学フィルタは標準にはなく、オプションにて用意されます。

解説：図 8. の Upper detection limit に () で記載されている数字は、商品の型番で、1306 は有毒ガスモニタ；1302 はマルチガスモニタを意味します。

INNOVA 社が 1987 年以降に販売した有毒ガスモニターをアプリケーションとした主要な国のリストを図 9. に示します。

Agent	Lower detection limit	Upper detection limit	Optical filter
Tabun GA		1 g/m ³ (1306)	UA0936
Sarin GB	0.1 mg/m ³	10 g/m ³ (1302)	1020cm ⁻¹
Soman GD			
VX	0.2 mg/m ³	2 g/m ³ (1306) 20 g/m ³ (1302)	UA0936 1020cm ⁻¹
Mustard H	1 mg/m ³	10 g/m ³ (1306) 100 g/m ³ (1302)	WB 1123 1200 cm ⁻¹
Phosgene	0.05 mg/m ³	0.5 g/m ³ (1306) 5 g/m ³ (1302)	UA 0978 961 cm ⁻¹
Hydrogen Cyanide	0.5 mg/m ³	5 g/m ³ (1306) 50 g/m ³ (1302)	UA 0981 746 cm ⁻¹

USA	Air base monitoring Stockpile monitoring Shelter monitoring Range tests (purchased)
Europe	
Germany	Purchased
France	Tested recently
Switzerland	Tested. No purchase likely
Scandinavia	
Denmark	Purchased 160
Finland	Tested recently
Sweden	Tested. Air Force interest in 1302
Rest of the world	
Middle East	Kuwait purchased. Many others interested
India	Strong interest

図 8. 神経ガス等の測定範囲

図 9. INNOVA 社の販売実績表

(2) 干渉ガス

大気で測定する場合、次の干渉ガスが考えられます。

① エンジンの燃料

ガソリン、ディーゼル

② エンジンからの排出ガス

ガソリン、ディーゼル

③ 溶剤

ヘキサン、四塩化炭素、アセトン、塩化メチレン、他
上記ガスが存在すると対象ガスの測定精度に影響をもたらします。
影響度合は各干渉ガスの濃度に依存します。

4. 1312 型光音響マルチガスモニターのご紹介

用途、特徴

本器は INNOVA 社の PAS 測定技術に基づいており、6 個の光学フィルタを装着できるフィルタ回転盤が装備されています。この機器はコンパクト、堅牢な構造、極だった安定性、ウォーミングアップ時間の必要がないなどの特徴を備えており、どな

たでも簡単に操作できる現場測定に最も適した装置です。1312型の選択性はフィルタ回転盤に装着された光学フィルタによって決まりますが、多種多様な光学フィルタが準備されています。モニタリング対象ガスだけでなくサンプルガス中に混在する他のガスの吸収スペクトルを予め調べることにより、最も適切な光学フィルタを選択することができます。光学フィルタの選択についてのより詳しい情報は”ガス検出の限界”一覧表に明記されています。水蒸気測定用の光学フィルタは標準で1312型に装着されており、水蒸気による測定対象ガスへの干渉を補正することができます。そして、他の干渉ガスの存在が分かっている場合にも同様の方法で補正が可能です。

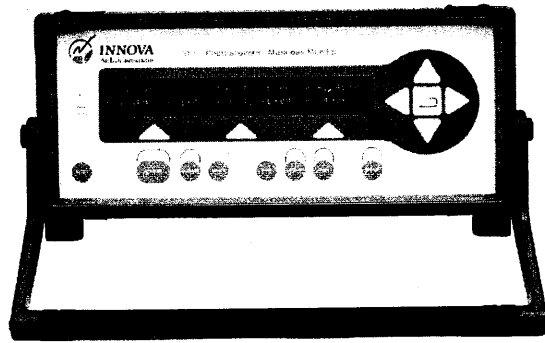


図10. 1312型ガスモニターの外観図

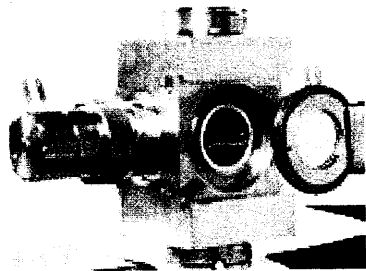


図11. PAS測定セル

仕 様

- ・測定対象ガス：赤外光を吸収するガスのほとんど全て
- ・感度：検出限界は通常、10ppb～1ppm
- ・ダイナミックレンジ：通常検出限界の100,000倍
- ・測定間隔：サンプリング間隔は断続的に1ガスで13秒、5ガス+水蒸気で40秒
- ・安定性：ゼロドリフトは検出限界/3ヶ月より少ない。
スパンドリフトは読み値/3ヶ月の3%より少ない。
- ・メモリ：5ガス+水蒸気を10分間隔で測定した場合、12日間分保存可能。
- ・インターフェイス：RS232シリアル，IEEEパラレル

5. 1301型携帯型ガス分析器 (FT-IR) のご紹介

用途、特徴

本器は、フーリエ変換赤外線分析器です。その検出器には、INNOVA PAS技術を基にしております。堅牢な安定性の高い光学系設計により、高選択性、自由性、高感度を持ち合わせ、現場での測定を可能にしたものです。1301型は、分析機能とモニタ機能の両方を持っております。分析機能としてサンプルしたガスをディスプレイ

上でガスの IR 吸収を認識したり、GRAMS、IR 検索ソフトウェアを使ってガスを自動的に選択し、定性分析することが可能です。モニターモードにすると、同時に 7 成分までの定量分析することが可能です。測定した時間と濃度関係を画面に表示したり、ディスクにデータ保存することも可能です。

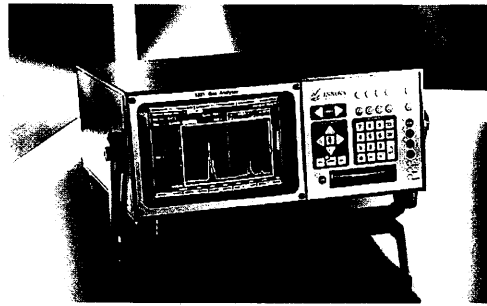


図 12. 1301 型携帯型ガス分析器 (FT-IR) の外観図

仕 様

測定：4000 cm^{-1} から 650 cm^{-1} の赤外線吸収のある全てのガス

感度：検出限界は、成分により異なりますが 100ppb～10ppm 位

ダイナミックレンジ：検出限界から検出限界値の 10,000 倍

測定処理時間：1 回のサンプリングに対して 65 秒 (7 成分もしくは IR 分析)

安定性：ゼロドリフトについて 3 ヶ月間は検出レベル以内。

スパンドリフトは、3 ヶ月で 5%以内

記憶容量：フロッピーディスクでモニタリングの場合 480 時間または、224 枚の吸収スペクトルを記録します。

インターフェイス：RS232 シリアル, IEEE パラレル

6. まとめ

光音響分光法を用いた分析は有毒ガスモニタリングに有効な手法であることがわかりました。また各国で研究・調査または、対象範囲の広いモニタリング手法として、この装置が適応できることが報告されています。ただし、この装置での注意点は、対象ガス以外の干渉ガスが存在する場合に、どのようにして干渉ガスを処理するかが課題として残っています。今後日本においても人命に係わる危機管理を目的とした研究・調査レベルから大気中でのモニタリングといったアプリケーション領域まで適用されていくことが考えられます。

IV 広告

MEMO

高感度・高性能卓上形GC/MS

JMS-AM SUN 卓上形QMS

Aptomass・SUNは、独創的な機構を多彩に採用し、長時間安定して高感度分析ができるコストパフォーマンスに優れたシステムです。その最先端の技術を結集したハードに加えて、最新のおペレーションWindows98を採用し、マニュアル分析、自動分析をイージーオペレーションで実現できます。

- マスレンジ 4~1,000amu
- GC/MS感度 EIモード100Pg
S/N \geq 60 (メチルステアレートM⁺)
- 分解能 1,600 (半値幅、m/z614において)

多彩な付属システム

- TG/DTA-GC/MS
- パーティ&トラップGC/MS
- ヘッドスペースGC/MS
- 有害大気汚染物質分析システム
- 半導体有機物分析システム
- SOA-MS

ベンチトップ高分解能GC/MS

JMS-GCmate 二重収束質量分析計

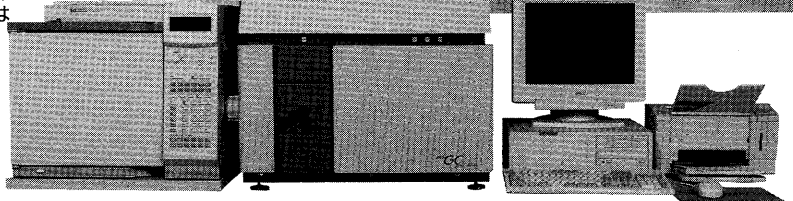
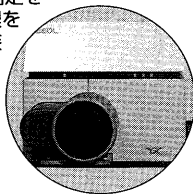
最新のOS(MS-Windows)を採用して、ビジュアルで高速・快適な操作環境を実現しています。すべてのオペレーションは、コンピュータコントロール化され、イオン源/分解能設定からチューニング・測定・プリントアウトまで全自動で行えます。マスクロマトグラムによる定量分析やSIM法による微量分析は当然、磁場形MSの特長を生かした精密質量測定やリンクドスキャン法(オプション)による測定も容易に行えます。

- マスレンジ : m/z1~1,000 (加速電圧2.5kV)
m/z1~2,000 (加速電圧1.25kV)
- GC/MS感度 : EIモード30Pg
S/N \geq 10 (メチルステアレートM⁺)
- 分解能 : 500、1,000、3,000、5,000

JMS-FABmate AUTO EI FAB MS

全自動直接導入質量分析システム

多数本の直接導入プローブ(オプション)を自動的にイオン源に脱着してEIまたはFABサンプル測定を行いデータ処理を繰り返す装置です。



お問い合わせは営業統括本部分析営業グループ ☎ (042) 528-3281

JEOL

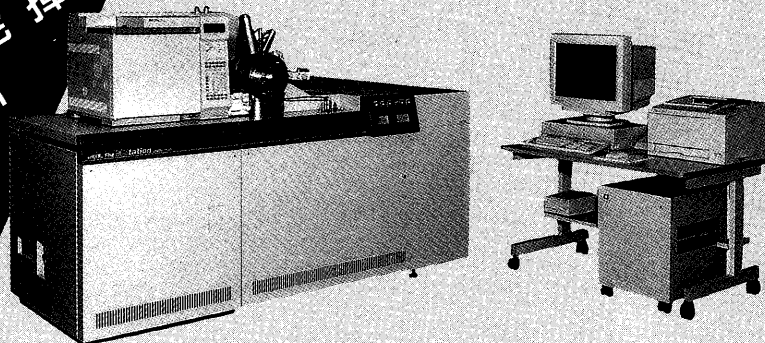
Serving Advanced Technology

日本電子株式会社

<http://www.jeol.co.jp/>

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 ☎ (042) 543-1111
 営業統括本部 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 ☎ (042) 542-2183
 札幌 (011) 726-9680・仙台 (022) 222-3324・筑波 (0298) 56-3220・東京 (042) 528-3211・横浜 (045) 474-2181
 名古屋 (052) 581-1406・大阪 (06) 6304-3941・広島 (062) 261-3790・高松 (087) 821-8487・福岡 (092) 411-2381

ダイオキシン類測定に
威力を発揮する
MStation



ダイオキシン類分析ニーズにお応えして
フルオート質量分析計
MStation JMS-700

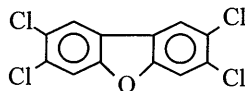
●高感度

●高分解能

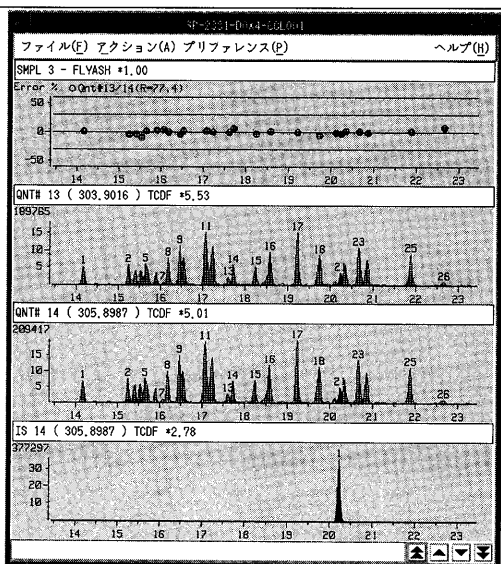
●高質量

●高速磁場

高分解能SIM法
による飛灰中の
TCDFの測定



$C_{12}H_4O_1Cl_4$:303.9016



MStationは、イオン源をはじめとする各種パラメータのオートチューニング機能を搭載したフルコンピュータコントロールを特長とする高分解能質量分析計です。ルーチン分析はもとより、高分解能測定などあらゆるモードに対して高品質な分析結果が得られます。特に、高分解能機能を生かしたダイオキシンの精密質量分析、高分解能SIM法などで、極めて有効な情報を提供してくれます。

JEOL

Serving Advanced Technology

日本電子株式会社

<http://www.jeol.co.jp/>

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2 ☎(042)543-1111
営業統括本部 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2 ☎(042)542-2186
札幌 (011) 726-9680・仙台 (022) 222-3324・筑波 (0298) 56-3220・東京 (042) 528-3211・横浜 (045) 474-2181
名古屋 (052) 581-1406・大阪 (06) 6304-3941・広島 (062) 261-3790・高松 (087) 821-8487・福岡 (092) 411-2381

MEMO

「人命に係わる危機管理における化学分析の役割と実際」
(第236回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会資料) ¥2000円

1999年 12月 3日 初版第1刷

編 者 渡辺征夫

発 行 日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

住 所 〒141東京都品川区西五反田1-26-2
五反田サンハイツ304号

電話番号 TEL:03-5487-2790, FAX:03-3490-3572

I S B M ; *****