

Application Data Sheet

No. 139

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

ヘッドスペース-GC/MSを用いた血液中揮発性 毒物の分析 (1) ~シンナー及びアルコール~

Analysis of volatile toxic substances using headspace GC/MS (1)
~ Thinner and Alcohol ~

警察及び法医学分野では、事件、事故や犯罪などの科学捜査のため、さまざまな揮発性物質を測定します。血液中のアルコール(エタノール)は、飲酒による交通事故、飲酒の上での暴行・傷害や急性アルコール中毒などの証明のため測定されます。

トルエン、メタノールおよび酢酸エチルを主成分とするシンナーは、麻酔や興奮作用を有するものもあり、吸引による乱用が社会問題になり、乱用による弊害防止のため法規制がされています。

また、シアン化物やアジ化物は産業分野で利用されており、比較的入手がしやすい化合物であったため、これらの毒物の混入事件が大きな社会問題となりました。それ以降、犯罪や自殺などの原因の究明のため、これらの毒物の検査体制の強化が行われています。

血液中アルコールやシンナーの測定は、ヘッドスペース法を用いることにより、比較的簡単に測定することができ、科学捜査研究所や大学法医学教室では、日常的に行われています。

シアン化物やアジ化物は、過去の報告においてヘッドスペース法での測定例も報告されていますが、PFB誘導体化-溶媒抽出を行い、液体注入でのGC/MSの測定が一般的に行われています。しかし、この方法では、誘導体化や抽出操作などの前処理で手間がかかってしまいます。

本アプリケーションでは、ヘッドスペース-GC/MS法を用いて、シアン化物およびアジ化物の測定を検討するとともに、日常的にヘッドスペースで測定されているアルコールやシンナーと同一のカラムで行える条件の最適化について検討しました。そのうち、血液中のアルコール及びシンナーの測定結果を紹介します。

試料調製

血液中エタノール分析

内部標準として血液試料に添加する1-プロパノール水溶液(0.5 mg/mL)は、1-プロパノールを超純水に溶解して調製しました。血液中エタノールの検量線用標準試料は、20 mLヘッドスペースバイアルにエタノール濃度が0.03, 0.1, 0.3, 1.0, 2.0 mg/mLの濃度になるように添加した馬溶血を0.5 mLと内部標準として1-プロパノール(0.5 mg/mL)を0.5 mLそれぞれ添加し、速やかにヘッドスペースのキャップで密栓してかく拌しました。また、血液採取時に消毒用に使用されることがある2-プロパノールがエタノールおよび1-プロパノールとクロマトグラム上で分離していることを確認するため、エタノール、2-プロパノールと1-プロパノールの分離確認用水溶液を調製しました。

シンナー分析

20 mLヘッドスペースバイアルに、シンナーを5 μ L添加し、速やかにヘッドスペースのキャップで密栓しました。



HS-20ヘッドスペースサンプラ + GCMS-QP™2020

分析条件

Table 1にヘッドスペースおよびGC/MSの分析条件を示します。アルコール、シアン、アジ化物は同一のヘッドスペースおよびGC/MS条件で測定し、シンナーのみスプリット比と検出器電圧を変更した条件で測定を行いました。HS-20では、ヘッドスペース条件が同一な場合、GC/MSの分析条件を変更しても同一のバッチファイル内でメソッドを切り替えて測定することが可能です。微量濃度の定量が必要なシアン化物やアジ化物の分析と高濃度のシンナー原液を測定するには、スプリット比を変更して運用することが効果的です。

本アプリケーションは、GC-MS/MSのGCMS-TQ™8040で採取しておりますが、シングル-GC/MSのGCMS-QP™2020でも同様の結果を得ることができます。

Table 1 分析条件

HS	:HS-20				
GC-MS	:GCMS-TQ8040				
[HS]		[GC]			
ヘッドスペースモード	:ループ	カラム	:Rtx™-BAC2 (長さ 30 m, 0.32 mm I.D., df=1.2 μm, レステック社)		
オープン温度	:60°C	カラムオープン温度	:40°C (5分)→(40°C/分)→200°C (1分)		
サンプルライン温度	:100°C	キャリアガス	:ヘリウム		
トランスファーライン温度	:150°C	キャリアガス制御	:線速度 (62.5cm/秒)		
バイアル加圧用ガス圧力	:70 kPa	注入モード	:スプリット		
バイアル保温時間	:10 分	スプリット比	:10:1 (アルコール、シアン、アジ化物)		
バイアル加圧時間	:0.5 分		30:1 (シンナー)		
ロード時間	:0.5 分	[MS]			
ロード平衡化時間	:0 分	インターフェース温度	:230°C	イオン源温度	:200°C
注入時間	:0.5 分	溶媒溶出時間	:0.7 分	データ採取時間	:1 - 10 分
ニードルフラッシュ時間	:5 分	測定モード	:Scan	質量範囲	:m/z 10-300
GCサイクルタイム	:18 分	イベント時間	:0.2 秒	エミッション電流	:60 μA (標準)

※) 装置の状態によって異なりますので、検出器電圧などは最適化する必要があります。

血液中エタノール分析結果

Fig. 1に0.3 mg/mLのエタノール標準試料に、血液採取時に消毒用に使用される2-プロパノールを添加した試料を測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム(TIC)を示します。2-プロパノールがクロマトグラム上で完全分離し、定量値に影響を受けないことを確認できました。

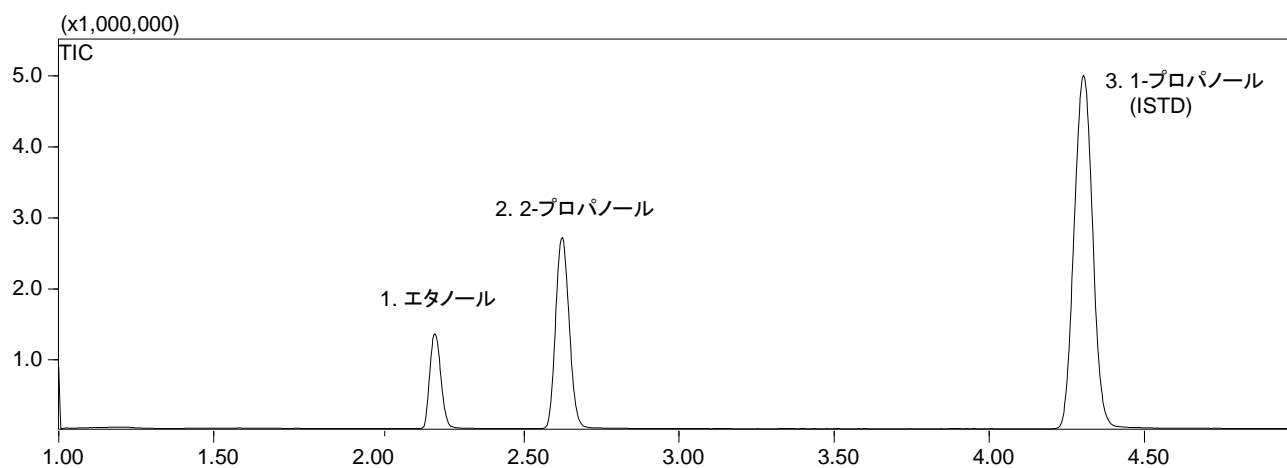


Fig. 1 0.3 mg/mL標準試料に2-プロパノールを添加したトータルイオンカレントクロマトグラム

ブランク及び0.03 mg/mL標準試料を測定して得られたマスクロマトグラムをFig. 2に、内部標準補正によって得られた検量線(0.03, 0.1, 0.3, 1.0, 2.0 mg/mL)をFig. 3に示します。検量線の相関係数(R)は0.9999以上であり、良好な直線性を示しました。

Table 2に”道路交通法”および”道路交通法施行令”における酒気帯びと判断される基準濃度 0.3 mg/mLの再現性(n=8)を、Table 3に基準濃度の1/10にあたる0.03 mg/mLの再現性(n=8)をそれぞれ示します。定量値の真度は、0.3 mg/mL濃度において、100.2 ~ 100.9% (平均100.5%)であり、繰り返し再現性(%RSD)は約0.2%、0.03 mg/mL濃度において、89.4 ~ 97.1% (平均95.2%)であり、繰り返し再現性(%RSD)は約2.8%でした。

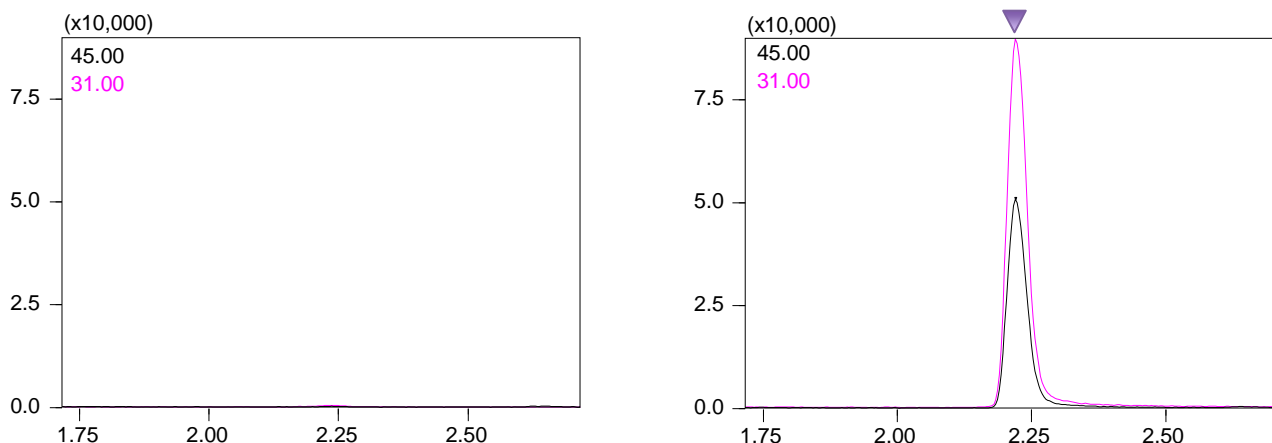


Fig. 2 ブランクおよび0.03 mg/mL標準試料を測定したエタノールのマスクロマトグラム
左: ブランク、右: 0.03 mg/mL標準試料

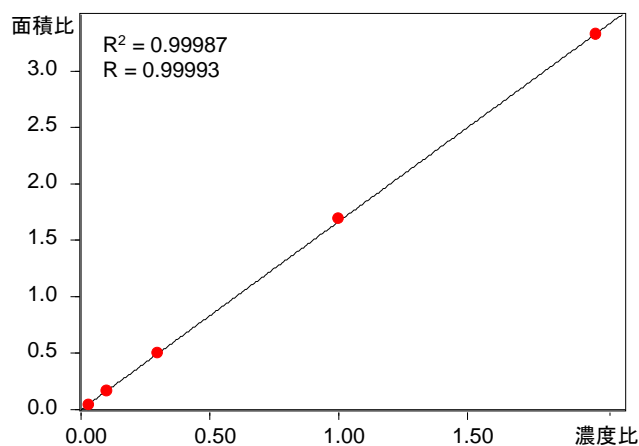


Fig. 3 エタノールの検量線 (濃度: 0.03 ~ 2.0 mg/mL)

Table 2 0.3 mg/mLにおける再現性 (n=8)

	面積比	濃度 (mg/mL)	真度 (%)
1st	0.502	0.302	100.5
2nd	0.501	0.301	100.4
3rd	0.500	0.301	100.2
4th	0.504	0.302	100.8
5th	0.504	0.303	100.9
6th	0.503	0.302	100.7
7th	0.502	0.301	100.4
8th	0.502	0.301	100.5
平均	0.502	0.302	100.5
標準偏差(SD)	0.001	0.001	0.227
%RSD	0.226	0.226	0.226

Table 3 0.03 mg/mLにおける再現性 (n=8)

	面積比	濃度 (mg/mL)	真度 (%)
1st	0.130	0.029	96.1
2nd	0.131	0.029	96.8
3rd	0.131	0.029	96.8
4th	0.129	0.029	95.5
5th	0.131	0.029	97.1
6th	0.131	0.029	97.1
7th	0.121	0.027	89.4
8th	0.126	0.028	92.9
平均	0.129	0.029	95.2
標準偏差(SD)	0.004	0.001	2.716
%RSD	2.849	2.853	2.853

シンナー分析結果

市販のシンナーを測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラムをFig. 4に、シンナー構成成分であるメタノール、酢酸エチル、トルエンのマススペクトルをFig. 5にそれぞれ示します。今回検討した分析条件によって、シンナー中の主要3成分(メタノール、酢酸エチル、トルエン)を10分で分離することができました。

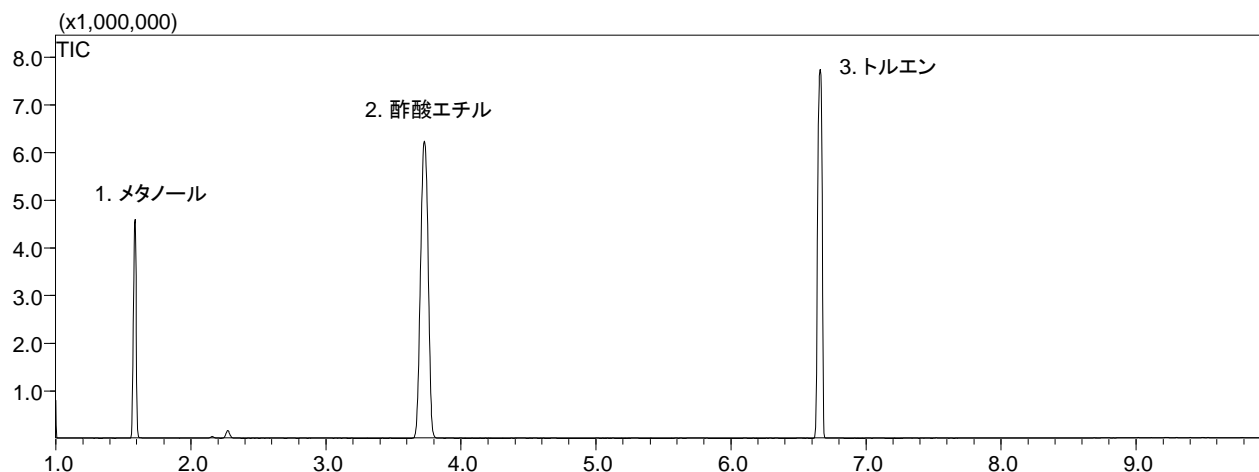


Fig. 4 シンナー原液を測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム

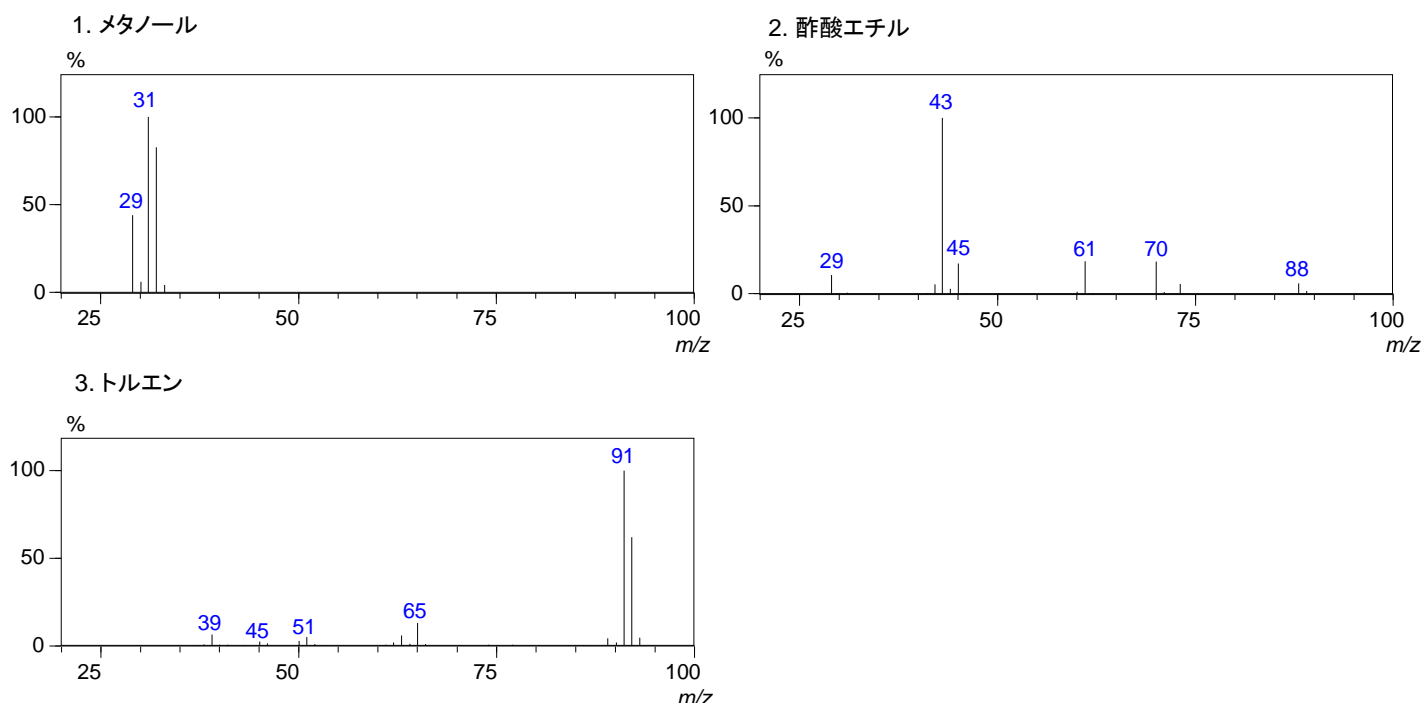


Fig. 5 シンナー原液を測定して得られた主要成分のマススペクトル

参考資料

[1] 日本薬学会編:薬毒物試験法と注解 2017 (東京化学同人)

GCMS-QPおよびGCMS-TQは、株式会社島津製作所の商標です。

Rtxは、Restek Corporationの商標です。

その他、本書に掲載されている会社名/サービス名およびロゴは、各社の商標および登録商標です。

なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。