手持式高壓質譜儀運用於毒性化學物質檢測介紹

作者簡介

作者陳風光少校·畢業於陸軍官校 99 年班·化訓中心官分班 99 期· 化訓中心正規班 102-2 期·歷任組長、副所長、所長·現任防研中 心輻射檢測組組長。

提要

- 一、運用於實驗室的高壓質譜儀,目前已發展出便攜式儀器,可有效運用於第 一線偵檢上,以縮短偵檢作業上所需之時間。
- 二、不同於已往一般質譜儀運作方式,現行手持式高壓質譜儀利用高壓離子捕捉技術,可以在 15 秒或更短時間內偵測到固態、液態及氣態化學物質。
- 三、精良的偵檢儀器讓我化學兵在未來執行任務的成效及準確度能更加精進, 且重要的是更能有效確保人員安全;如果化學兵部隊偵檢組使用現有偵檢 裝備,再同時搭配手持式拉曼光譜儀及紅外光光譜儀,運用於事故現場即 時毒性化學物質檢驗,可有效強化偵檢小組偵檢能力,有效快速又安全的 方式達到最大效果。

關鍵字:質譜儀、手持式高壓質譜儀、化學物質

前言

化學兵部隊偵檢組現行配備許多便攜式偵檢儀器,如英福康攜帶式氣相層析質譜儀、ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器及 E2M 氣相層析質譜儀等,其中以氣相層析質譜儀可分析多種化學物質,但因為質譜儀分析原理關係,須較久的分析時間,故大幅增加偵檢人員風險。

然而隨著工業化程度及現代科學的進步,化學物質其結構、物化性及毒性較以往複雜很多,然而許多早期偵檢測儀器是無法針對現今新興化學物質做出有效偵檢,所以大大增加偵檢人員執行作業任務風險,而目前最新科技高壓質譜儀(High Pressure Mass Spectrometry, HPMS)的出現,不但可以快速且精確來執行化學物質偵測,更可有效降低作業人員危害風險。隨著科技的進步,原本運用於實驗室的高壓質譜儀,已發展出手持式,可有效運用於第一線偵檢上,以縮短偵檢作業上所需之時間,有效減少人員停留時間,並且可迅速回傳現場

指揮官使其採取有效行動將其危害性降至最低。

然現行化學兵執行任務時所攜帶相關手持式偵檢設備,因儀器檢測技術的 局限性,可能無法有效提供決策所需的資訊及相關細節,如果未來可以運用新 型手持式高壓質譜檢測方法,將可以大大提升檢測結果的準確性及有效快速完 成偵檢任務,本研究藉由探討裝備原理、運用範圍及分析比較,以提昇我化學 兵在化學災害偵檢(測)能力。

何謂高壓質式譜儀

近年來,分析界開發出可大幅縮短化學物質分析所需流程及時間的質譜儀,即稱為高壓質譜技術(HPMS),是一種以超高速及高壓氣相的方式來進行快速層析分離(如圖 1)。

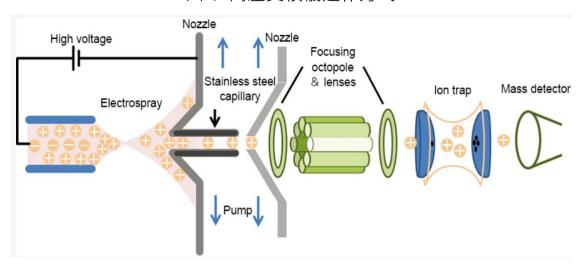


圖 1 高壓質樸儀運作方式

資料來源:國家實驗研究所臺灣儀器科技研究中心。

高壓質譜技術是由保羅·凱巴勒(Paul Kebarle)所研究發現,此技術作用原理是利用高能氫氣加壓成高壓(100-300 TORR)連續氣體,將待測化學物質藉由高壓氣體分解成微小離子,並送入由鉑銥合金製成約 1 毫米圓形輪廓的 CRT 管¹,微小離子在通過 CRT 管時會被機體本身離子捕捉器捕捉(如圖 2)後送至質譜儀進行採樣分析。

^{1.} CRT 管:Cathode Ray Tube, CRT 陰極射線管,又稱映像管、布朗管,是一種用於顯示系統的物理儀器,曾 廣泛運用於示波器、電視機和顯示器上。

圖 2 離子捕捉器



資料來源:file:///C:/Users/user/Desktop/MX908/技術/MX908_TechNote_ 2017_v8.pdf

傳統質譜儀與高壓質譜儀差別介紹

質譜儀從 19 世紀末期發展至今,已超過百年歷史,並曾孕育出 5 位諾貝爾 獎得主;質譜儀可透過分析後提供各式化學物質的分子量及結構訊息,也是目 前已知最靈敏的化學分析儀器,小到如單一化學元素、藥物或有機合成化合物, 大到如蛋白質及高分子聚合物等,都可以使用質譜儀進行檢測。儘管如此,傳 統質譜分析法尚有許多不盡方便之處;其中之一,即是所有分析的樣品均須經 過前處理,否則會因雜質或其他因素而導致無法直接分析樣品中的化學成份。 導致此主要原因是因現行一般化學物質組成非常複雜,如果我們要針對樣品中 極微量的目標物進行檢測,無可避免會受樣品中其它成份干擾,這個現象稱之 為基質效應(matrix effect)。例如蔬果上若含有百萬分之一(ppm)到十億分之 一(ppb)濃度的殘餘農藥,對來自蔬果的水、纖維、蛋白質、脂肪、醣類、維 生素及礦物質等成份仍然是蔬果的主要組成,其占比就會超過 99.99%。因此, 就須要以各式前處理方式,將微量目標物與大量樣品主成份分開,否則當樣品 組成很複雜目未完成相關前處理時,質譜儀對微量化學物質的偵測能力及靈敏 度亦會跟著變差,為了排除基質干擾,在眾多科學家不懈努力下,發展出許多 萃取、純化、濃縮及層析分離的前處理方法與儀器,而其操作原理都是先將分 析物從基質中分離出來,再進行層析質譜分析,如此才可以有效偵測到微量化

學物質的訊號。不可諱言的是,樣品前處理、層析分離及質譜分析這三個過程 猶如一個大廈的樑柱,支撐起了現代分析化學的領域,也成為一般化學分析實 驗室的標準作業程序。然而,複雜的前處理步驟也意味著分析時間的加長,以 及人、物力成本的消耗,這些都會造成分析成本的增加。

儘管現代質譜儀可在幾毫秒(千分之一秒)的時間內完成一次質譜分析·但為排除基質效應·樣品在進行質譜分析之前·不得不進行複雜的前處理·這也導致一個樣品分析的時間往往被拉長至數十分鐘甚至到幾小時。在西元 2011 年·以傳統質譜分析方法所建構的檢測流程·在臺灣就面臨了一次嚴重的考驗。當年 3 月爆發食品中被違法添加塑化劑的事件·商家為了自救·紛紛自費將各種食品送檢測以求自保·造成短時間內大量樣品湧進各地分析實驗室。在這樣的狀況下·即使緊急徵召全臺所有合格的認證實驗室·針對食品塑化劑實施檢測·檢測儀器維持一天 24 小時運轉下·仍無法在 1 個月內檢測完所送驗的飲料、保健食品、酒類及其它種種的樣品·人民每天都在問:「實驗室什麼時候可以告訴我那個食品是安全的?」這個情形也凸顯出傳統質譜分析方法所面臨的問題,雖然解決了基質的干擾,但卻陷入了冗長分析時間的泥淖裡。2

高壓質譜儀與傳統質譜儀不同之處,在於高壓質譜儀無須對待測物實施前處理及管柱層析,可有效縮短檢測時間,且因為高壓氣體將待測物質離子化,而非一般傳統質譜儀高溫分解後分析,所以更可增加檢測精密度及準確度速;原先高壓質譜儀設計是以實驗室桌上型設備(如圖 3)為主,但近年來已被開發成手持式偵檢器(如圖 4),可以在快速時間內(約 15 秒)的時間內偵測到化學物質。





資料來源: Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL hybrid Fourier Transform Mass Spectrometer

^{2.} EAG 公司網站,https://eaglabs.com.tw/raman.html, 最後檢索日期 109 年 2 月 15 日。

圖 4 手持式高壓質譜儀

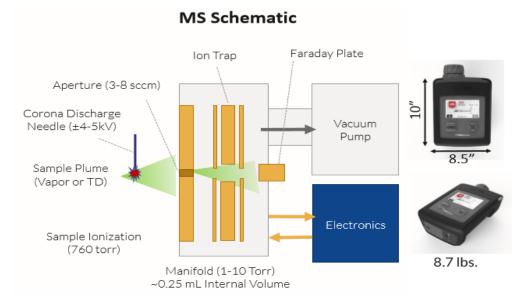


資料來源: https://908devices.com/products/mx908/

手持式高壓質譜儀介紹

手持式高壓質譜儀是將原實驗室桌上型高壓質譜儀技術(如圖 5)縮小植入手持裝備中,可直接於現場檢測微量化學戰劑、自製炸藥、危險化學品、麻醉品及芬太尼衍生物。由於這些物質即使極少量也具有致命性,因此手持式高壓質譜儀設備快速分析的特性,可提供作業人員快速評估威脅級別,縮短作業人員待在高危害區域時間,並提高作業人員的安全。3

圖 5 手持式高壓質譜儀技術



USPTO 8,878,127 Miniature charged particle trap

資料來源:科安科技公司,設備簡介簡報。

手持式高壓質譜儀的特點是穩定並可識別微量跡證,借助高壓質譜儀技

^{3.}https://908devices.com/wp-content/uploads/2018/02/MX908_SpecSheet_Drug_1-20.pdf, 最後檢索日期 112 年 3 月 24 日。

術增強對微量未知物質分析,可快速提供偵檢人員精準及正確資訊。目前現行手持式高壓質譜儀重量約為 4-6 公斤且界面操作易,適合作業人員在全防護裝置下安全操作。當偵測物質對人員有極大危害時,機臺即會發生警報並於幾秒鐘內顯示物質各項資料表單(如物質安全資料表等)及危害處置作為信息,並於每一樣品檢測完畢後,會自動進行機身內部快速清潔,可確保樣品間不會互相汙染,並可快速接續檢測作業,避免長時間停機和等待。4

一、手持式高壓質樸儀運用於毒化物檢驗

目前手持式高壓質譜儀的核心是利用高壓質譜儀及快速切換的雙極性電離源,使儀器可在短時間內多次檢測樣品,目前期刊文獻中顯示手持式高壓質譜儀可檢測分析的樣品型態有固態、液態及氣態等 3 態及範圍可區分為化學危害物質、爆裂物、化學戰劑、微量化學物質、毒品及其衍生物,其中微量檢測技術更較以往手持式偵檢儀器更加精確及快速,在大部分化學物質偵檢中都可偵測到奈克等級。5

二、國外手持式高壓質譜儀應用案例

現今環境當中,存在著許多危險因子,如恐怖份子製作爆裂物放在人多的環境(如 2013 年高鐵爆炸案)或製造化學戰劑並惡意散撥造成人員及環境危險等,當上述況發生時,第一線應變人員在面對這些未知的狀況下相形之下就顯得非常危險,因此在執行此相關任務時就須要使用安全且能快速完成分析的裝備來進行檢驗作業;而新型科技手持式高壓質譜儀就可以協助作業人完成任務,目前國內無相關手持式高壓質譜儀應用案例,而國外目前美國陸軍已將手持式高壓質譜儀納入防真訓練部分科目之一,教導進訓學員運用手持式高壓質譜儀針對防真場景內所設置之爆裂物質、不明粉末液體、可疑(非法)實驗室搜索及災害現場等物質鑑定。6

手持式高壓質譜儀與我軍現行化學偵檢儀器比較

化學兵部隊偵檢組現行所使用化學偵檢儀器,計有英福康攜帶式氣相層析

^{4.}https://www.analyticon.eu/en/mx908.html, 最後檢索日期 112 年 3 月 23 日。

^{5.}https://www.google.com/search?q=mx908+device&rlz=1C1GCEA_enTW837TW837&sxsrf=ALeKk01V_MG V-mG7YDZBpoA5Npur71fQCA:1582696181521&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiqiL_dwu 7nAhWQBIgKHbVPCVQQ_AUoAXoECAsQAw&biw=1340&bih=722&dpr=1.38#imgrc=drmHaMpvU09p8M ,最後檢索日期 112 年 3 月 23 日。

^{6.}https://americansecuritytoday.com/, 最後檢索日期 112 年 3 月 23 日。

質譜儀、 E^2M 氣相層析質譜儀、ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器、PHD6 氣體偵測器及 MR170 化學遠距遙測偵檢器等,其中具有質譜儀裝置計有英福康攜帶式氣相層析質譜儀及 E^2M 氣相層析質譜儀而本次將目前現行有實際運作的手持式高壓質譜儀與英福康攜帶式氣相層析質譜儀及 E^2M 氣相層析質譜儀針對其分析的種類、數量及時間等項次實施比較,比較結果(如表 1)。

表 1 偵檢儀器比較表

品名	分析 原理	所需 耗材	偵測種類 及數量	偵測 物質 型態	開機所需時間	分析時間
英福帶氣所	氣 析 及 儀 柄 技術	氣瓶	化學戰劑分子量大於45,沸點低於250℃之揮發性有機化學物質,資料庫共17萬4,750筆。	氣態	13 分鐘	1. Survey模式-即時 2. Loop、Tri-bed模 式-15分鐘。
E ² M 氣 相層析 質譜儀	氣 析 及 儀 兩 技術	無	9 種 化 學 戰劑,資料庫共 15萬筆。	氣態	13~15 分鐘	1.定點偵測模式-5分鐘; 2.質譜掃描模式-5分鐘; 3.氣相層析模式-15分鐘
Chem Pro10 0(i) 化 學戰劑 偵檢器	離 移 光 半 導 態 技術	無	化 學 戰 劑 7 種,毒性化學 物質25種。	氣態	1 分鐘	20秒~1分鐘
手持式 高壓質 譜儀	高譜及性源	採樣	9 種 化 學 戰 劑·資料庫共 18萬筆(通規)	固態 液態 氣態	30秒	5~15秒

資料來源:作者自行整理。

就比較結果分述如下:

一、偵測物質型態

就目前我化學兵部隊所擁有的偵檢儀器大部分以偵測氣態物質為主(除少部分液態物質,因沸點比較低,在一般室溫狀況下即可揮發),如現場位置化學物質為固態或液態時,須透過現地採樣送至後方實驗室處理,方可實施偵測判讀,在時序上會拖得比較長,對於緊急災害現場或戰場而言,會顯得緩不濟急;相較之下,手持式高壓質譜儀可透過作業人員攜帶之輕便採樣耗品(如擦拭紙,液態吸管或氣態吸頭等),於現地直接採樣檢測,可減少因固態或液態時須後送處理的時間,達到執行任務之時效性。

二、偵測種類及數量

對於偵測的種類及數量來說,目前我化學兵偵檢儀器跟手持式高壓質譜儀相比,可以說是不相上下,但最大差別就在於微量物質的分析。我化學兵現行偵檢器對於微量物質是有所限制的,如遇微量化學物質時,大多須後送至實驗室分析檢測,無法以現行機臺檢測;而手持式高壓質譜儀可直接於現地,針對微量物質實施分析,且準確率會比現行偵測器來得高。而內建圖譜庫部分,微小差別會在手持式高壓質譜儀為近幾年研發的偵檢儀器,所以近期一些研究發現之新興化學物質圖譜庫有被建置於手持式高壓質譜儀外,其餘大部分的戰劑種類及化學物質,均與現行偵檢器內建圖譜庫大同小異。

三、開機時間

手持式高壓質譜儀與英福康攜帶式氣相層析質譜儀及 E²M 氣相層析質譜儀相較,所需開機時間較短,原因在於英福康攜帶式氣相層析質譜儀及 E²M 氣相層析質譜儀內建管柱須於樣品進入分析前加熱,而手持式高壓質譜儀無須執行此項次,故相較之下會節省大幅待機時間。

四、分析時間

分析時間上,手持式高壓質譜儀因運用高壓質譜儀和快速切換的雙極性電 離源方式,會較傳統的質譜分析來的快。

綜上分析結果,手持式高壓質譜儀不論是在偵測物質型態、分析及開機所需時間、偵測種類及數量都較我們目前所持有的 3 種儀器來得較佳,唯一缺點

就是在現地採樣耗材消耗量較大。綜合考量之下,未來若要強化我化學兵部隊 在第一線的應變,能快速、有效且安全的完成偵檢任務,手持式高壓質譜儀是 可納入考慮的選項。

對我軍偵檢作業之建議

化學兵偵消部隊,戰時依應急及國土防衛作戰計畫或狀況需要,遂行偵消作業,平時擔任作戰區化生放核專業部隊,執行化生放核戰備任務,並依法協助地方政府災害救援相關任務。綜觀目前化學兵偵消部隊偵檢組使用的化學偵檢儀器,包含英福康攜帶式氣相層析質譜儀、E²M 氣相層析質譜儀、ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器、PHD6 氣體偵測器及 MR170 化學遠距遙測偵檢器等。偵檢組在執行偵檢任務前,先使用 PHD6 氣體偵測器,確認環境中含氧量為多少及有無爆炸之疑慮,若無相關風險,再使用 ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器或英福康攜帶式氣相層析質譜儀,作進一步確認危害種類。偵檢程序如下:

一、首先使用 PHD6 氣體偵測器檢測環境

- (一)含氧量:判斷環境為缺氧(氧氣含量小於 19%)或是富氧(氧氣含量大於 23.5%),缺氧環境須配戴空氣呼吸器;若為富氧環境,現場則有爆炸之 疑慮。
- (二)燃爆極限值:檢測狹窄空間的 LEL 濃度是否低於 10%或是開放空間的 LEL 濃度高於 20%,若是,現場則有爆炸之疑慮。
- 二、當確認環境沒有爆炸疑慮,人員著適當防護裝備,再繼續進入現場執行偵檢作業。使用 ChemPro100(i) 化學戰劑偵檢器,檢測環境物質是否為常見的 7 種化學戰劑或是 25 種工業毒化物。
- 三、若 ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器無法檢測出物質,再使用試紙於物質上 擦拭後放入手持式高壓質譜儀內分析,可避免破壞包裝或物質,在現場直 接進行檢測,15 秒內即可獲得定性結果。
- 四、如手持式高壓質譜儀檢測不出匹配的物質時,最後再使用英福康攜帶式氣相層析質譜儀,使用 Survey 或 Loop 模式對檢測物進行分析,但須注意檢測物含碳數是否介於 C1-C12 及分子量在 45-300AMU 範圍內,否則將無法分析出正確結果,最後無論偵檢結果為何,都回報給現場指揮官。

在上述偵檢過程中·我們可以了解到 ChemPro100(i)化學戰劑偵檢器可分析的工業毒化物種類有限·而英福康攜帶式氣相層析質譜儀做一次 Loop 分析須15 分鐘時間·要執行下一次分析任務前至少須進行一次內部除汙作業(同樣使用Loop 模式)·以確認層析管內沒有殘留分析物。但壓縮空氣呼吸器一次作業量約30 至 40 分鐘·若在汙染區使用英福康攜帶式氣相層析質譜儀執行分析作業·偵檢人員可能會沒有足夠時間再進行下一次作業。且目前大部分部隊英福康攜帶式氣相層析質譜儀均已辦理繳回·目前可用高階質譜儀僅剩 E2M 氣相層析質譜儀,但 E2M 氣相層析質譜儀目前為建置在核生化偵檢車上屬於車載型裝備,無法隨偵檢人員進入局限空間中偵檢。所以未來建議可考慮將手持式高壓質譜儀納入武獲需求。若偵檢組具此款手持式(便攜式)裝備·並依以上建議的偵檢步驟程序進行偵檢·於第三步驟先使用手持式高壓質譜儀檢測物質·則可於 15 秒內針對高濃度、固態、液態或氣態物質進行定性辨識,也不須破壞物質或是接觸物質,即可獲得偵檢結果回報,並依照指示撤離現場;如此,可提升人員的安全防護,也減少很多作業時間。

結語

一般而言,便攜式或手持式儀器在解析度、訊雜比(S/N)等效能方面,會不如實驗室的儀器,但在應用方面卻較廣,亦可為一般非專業人士使用,手持式儀器結合數學運算與資料庫應用於定性與定量上的模式,改變了以往的檢測習慣,使之可在現場進行快速分析與判讀,對於災害應變可以有效、快速及在安全的狀況下執行檢測,對於我化學兵部隊偵檢人員是非常有幫助的。

現行科技及偵檢技術日新月異,各國亦無不精進研發各項快速的手持式偵檢儀器,希望檢測人員能在最短的時間內執行快速檢測任務,及減少人員停留時間,以確保人員安全。雖然目前化學兵已配附許多精密偵檢測裝備,但這一些裝備都已有一定年限,且其偵檢精準度及機器靈敏度跟現行偵檢儀器是有落差的,藉此次機會將國外目前最先進的手持式偵檢儀器介紹給大家,及希望身為科技兵種的我們能與時代接軌,手持式高壓質譜儀目前在國外已有被用於偵檢作業上,且經文獻刊載結果均顯示為有效、快速又安全且效果精良,希望未來我化學兵可將此設備列入獲取項目,讓我們在未來執行任務的成效及準確度能更加精進,且重要的是能有效確保人員安全。

參考資料

一、準則

- 1.《陸軍化學兵偵消部隊訓練教範》。
- 2.《化學災害應援作業手冊》。
- 3.《108年災害防救白皮書》。
- 4.《陸軍英福康攜帶式氣相層析質譜儀操作手冊(第一版)》。

二、期刊、論文

1.蘇秀麗,<可攜式高譜儀最新發展>,工研院材化所,108 年 7 月 31 日。

三、網路資料

- 1.環保署化學局「化學雲」跨部會化學物質資訊平臺·https://chemicloud.epa.gov.tw/ chemicloud/index.html,最後檢索日期 112 年 2 月 26 日。
- 2. EAG 公司網站·https://eaglabs.com.tw/raman.html,最後檢索日期 112 年 5 月 15 日。
- 3.https://908devices.com/wp-content/uploads/2018/02/MX908_SpecSheet_ Drug_1-20.pdf,最後檢索日期 112 年 5 月 22 日。
- 4. https://www.analyticon.eu/en/mx908.html,最後檢索日期 112 年 5 月 23 日。
- 5.https://www.google.com/search?q=mx908+device&rlz=1C1GCEA_enTW 837TW837&sxsrf=ALeKk01V_MGV-mG7YDZBpoA5Npur71fQCA:15826 96181521&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiqiL_dwu7nAh WQBIgKHbVPCVQQ_AUoAXoECAsQAw&biw=1340&bih=722&dpr=1.3 8#imgrc=drmHaMpvU09p8M,最後檢索日期 112 年 5 月 23 日。