

化学剤の網羅的迅速検知システムの開発

実施予定期間：平成 22 年度～平成 26 年度

研究代表者：瀬戸 康雄（警察庁科学警察研究所法科学第三部）

I. 概要

イオン化機構とドーパント効果を改良したイオンモビリティースペクトロメトリー（IMS）装置、並びに特定の元素と原子団を検出指標とする電子サイクロトン共鳴イオン化質量分析（ECRIS-MS）装置を各々設計・試作し、化学剤を網羅的に迅速に高感度にリアルタイム検知可能なパラメーター条件を確立する。両装置を合体させ、化学剤検知アルゴリズムを考案し、複合検知システムを開発する。化学剤実剤を用いて、システムの検知性能を検証する。

1. 目標

a. 要求項目

化学剤は、毒性の強さ、作用、発現時間において多様である。化合物種により分類すると、①ガス性の化学剤であり毒性の強さは中程度の血液剤および窒息剤、②揮発性の化学剤である高毒性の神経ガスおよび中毒性のびらん剤、③難揮発性の化学剤であり低毒性のくしゃみ剤および催涙剤となる。一部の遅効性の化学剤以外は、速効性である。化学テロにおいては、散布されて化学剤蒸気に暴露して主に吸入により中毒に陥る。現場に急行した初動措置隊は防護服を装着して様々な現場対処活動に従事するが、テロ対策の現場事後管理上、迅速な化学剤の検知が最重要である。また、剤種がわかれば、救急救命治療、除染など適確な現場対処が可能となる。初動措置隊が要求する現場検知の性能としては、致死濃度よりかなり低いレベルの化学剤蒸気をけっして漏れなく（無偽陰性）、迅速に（曝露後 1 分以内）、簡便に（煩雑作業不必要、初動措置隊員が容易に操作）、正確に（偽陽性頻度低、無誤判定）、検知し、剤種情報と濃度情報も得ることである。化学剤の毒性の強さである 1 分間吸入半数致死濃度（ $LC_{t_{50}}$ ）を基準に考えると、1/100 の $LC_{t_{50}}$ 濃度で 1 分以内に偽陽性率が低い範囲で定性・定量検知することが主要な要求性能であり、1/1000 の濃度レベルを 0.5 分で低偽陽性で検知すればテロ対処が最適に行われるものである。

上記の化学剤検知のテロ現場ニーズを満たす検知システムの具体的な性能として、検知の網羅性：想定される化学剤に対してすべて警報を発生し、決して漏れないこと；検知感度：代表的化学剤に関して 1/100 の $LC_{t_{50}}$ 濃度レベルを確実に、1/1000 レベルを目指して検知する；警報時間：確実に 1 分以内で警報を発生し 0.5 分以内警報を目指す；検知正確性：市街地などのテロ現場に存在する妨害物質による干渉に関して、化学剤種の 10 倍種の通常物質に反応しない性能を確保し、100 倍種の通常物質に反応しないことを目指す；携帯性：バッテリー駆動のキャスター付き一体装置であり、重量 100 kg、容積 0.5 m^3 以内の装置であることが望まれ、50 kg、0.2 m^3 以内の装置であることが望ましい；同定・定量性：剤種の同定が可能であり、濃度の半定量値を表示することである。

b. 提案技術

上記の性能を実現するために、IMS 装置、並びに ECRIS-MS を合体させた大気吸引式複合検知システムを新規の創成技術装置として開発することを提案する。最終的

な完成 IMS 技術は、化学剤全般を高効率でイオン化するイオン化機構を有し、物質分解能の高いドリフトチューブ構造とドーパント導入デバイスを持ち、化学剤の網羅的な検知と化合物識別能を有する。若干の偽陽性反応を伴い、剤種の完全判定は難しいが、化学剤を漏れなく迅速に検知でき、イオン移動度に基づく定性・定量情報を与える検知法である。一方、最終的な完成 ECRIS-MS 技術は、高効率なイオン化を行う ECR イオン源を用い、化学剤種別に特徴のある元素または原子団を高感度でかつ瞬時に測定することで、化学剤を網羅的に検知する。登録されていない構造類似の新規化学剤に対しても検知が可能で、ECR プラズマ精密制御法により同じイオン化室にてソフトイオン化を行い、化学剤構造中の特徴的なフラグメントイオンに関する情報も得る。特定の元素と官能基団を検出指標とするスクリーニング的検知法といえる。検知原理、得られる検知結果が互いに異なり、欠点を補い合える IMS と ECRIS-MS を組み合わせて、その複合的な検知情報を化学剤検知アルゴリズムで処理して、化学剤の網羅的な迅速検知、確度の高い同定と半定量能を有する警報を発生するシステムを構築する。

c. 装置構成

開発完成予想としては、大気を自動に吸引して連続的に化学剤の剤種と濃度に関する警報を自動で発生する一体型装置であり、その構成は IMS 検知部が重量 10 kg、容積 0.03 m^3 程度、ECRIS-MS 検知部が重量 30 kg、容積 0.05 m^3 程度、制御・警報部が重量 3 kg、容積 0.02 m^3 程度であり、バッテリー駆動の消費電力 6kW 以下である。全体は、容積 0.2 m^3 、大きさは 55×55×65 cm の重量 50 kg で、キャスター付装置となる見込みである。

2. 技術的内容

a. 原理

IMS 装置の検知原理は、大気圧下で吸引試料ガスをイオン化し、特徴的な複数の複合イオンを形成させ、電子シャッター部で瞬間的にドリフト領域（長さ数 cm）に送り、均一な電場（概ね 200 $V\ cm^{-1}$ ）がかかったドリフト領域を、イオンの種類に応じた速度で移動しコレクター（ファラデーカップなど）に到着までの時間（通常数 ms）、イオン強度を測定して化学物質の種別と濃度を判定するものである。イオンの移動速度を電場強度で割った値を移動度と呼ぶが、種々のクロマトグラフィーの原理と同様に、移動度はイオンと気体分子の相互作用に敏感であるため、強力な分析手段として用いることができる。イオン化を受けやすい神経ガス、ニトロ系爆発物の検出感度は高く、連続即時検知が可能で、装置は小型化が可能である。毒性の高い神経ガスに対して高感度であり、理想的な化学剤検知器といえる。装置の基本設計は、従来のドリフトチューブ型 IMS 検知器の構造を基本的に踏襲して、市販の化学剤検知用 IMS 装置の弱点であるガス性化学剤の低応答性、難揮発性化学剤の無応答性、高い偽陽性頻度を克服するために、従来のイオン化機構である β 線源やコロナ放電機構に加えて、大気圧イオン化（API）機構を検討して最適なイオン化機構を採用し、神経ガス、びらん剤のみならず、ガス性化学剤、難揮発性化学剤の検出感度を向上させる。また、ドーパント導入デバイスを採用して、化学剤の高感度化、妨害イオンピークの干渉の解除を狙う。設定温度と使用するドーパントを使い分け、幅広い化学剤検知に対応可能と

なる。正イオンモードでは、神経ガス、窒素マスタードを、負イオンモードでは、びらん剤、血液剤、窒息剤を検知、識別する。くしゃみ剤と催涙剤に関しては、測定例がないために新規に検討をする。また、使用環境、特に温度、湿度の影響でIMS識別能が低下することを防ぐために、温度センサーを活用した補正機構を採用し、加えて吸湿フィルターを採用し乾燥空気をドリフト領域に送気する機構、湿度センサーを活用した補正法、基準物質を使用前に吸引させてIMS移動度を補正する方法を検討し、登録した K_0 値(0°C、1気圧に換算した移動度)に基づいた化合物同定能を最大限発揮させる。得られた到着時間スペクトルを2次微分処理して出現イオンピークの形状を良好にして、ピーク感度・分解能を向上させる。

ECRIS-MS装置に用いるECRイオン源は、ECR現象により電子温度のみが非常に高いECRプラズマが生成され、直接大気を吸引し、大気試料を元素レベルまでイオン化することができる。ECRイオン源は、軸方向と動径方向の強い閉じ込め磁場によりプラズマが安定に閉じ込められ、イオン化に際しての安定性がよく、また元素のイオン化に必要な高周波の電力もイオンの価数を1~3価程度とすれば数十Wと低く抑えることができ、装置全体の小型化には有利となる。性質別に大きく4種類(神経性、びらん性、窒息性、血液性)に分類されている化学剤は、元素レベルでそれぞれに特徴があるので、ECRイオン源にて取り込んだ化学剤の分子を分解、イオン化し、特徴を有する元素もしくは原子団のイオンを検知することで剤種同定が可能となる。神経ガスからは ^{31}P が、びらん剤、窒息剤、催涙剤のCNからは ^{35}Cl が、びらん剤のルイサイト1、血液剤のアルシン、くしゃみ剤からは ^{75}As が検出されることが期待される。また、神経ガスの一部からは ^{19}F が、マスタードガス、VXからは ^{32}S なども検出されることが期待される。加えて、シアン基を有する化学剤からは ^{26}CN が検出されることが期待される。このような特徴的な元素(監視元素)または原子団の検出が、化学剤の剤種情報を伴った検知の指標となる。この検知機構は、化学剤を構成する元素、原子団の検出に基づくものであり、装置が化合物として登録していない構造類似の化学剤に対しても網羅的に漏れないスクリーニング的な検知が可能である。そして、各元素の出現検出パターンとその相対比に関する情報から、化学剤種のより詳細な識別も可能と考えられる。加えて、ECRIS-MS装置は、RF値を設定することにより対象分子から特徴的なフラグメントイオンを生成して検出することも可能であり、化学剤ごとにRF値と構造情報との相関を検討し、検出パラメーターの設定により化学剤に特徴的な元素のみならず、特徴的なフラグメントイオン検出を指標として、化学剤の同定能はさらに向上するものである。

上記のIMS装置とECRIS-MS装置の応答時間、検出感度、網羅性は同程度と考えられ、IMSにおける若干の偽陽性を伴うが固有のイオン移動度係数に基づく高い化合物識別能力と、ECRIS-MSにおける特徴的な元素、原子団またはフラグメントイオン提示力を組み合わせることにより、化学剤の網羅的な迅速検知、確度の高い同定と半定量能を有する警報を発することが可能となる。

b. 研究実施構想

今回提案する開発研究の実施内容は、「IMS技術に関する研究」、「ECRIS-MS技術に関する研究」、「複合システムの構築」、「実証試験」の4つの研究項目からなる。

「IMS技術に関する研究」においては、技術開発期間内で、IMS装置の技術開発用装置であるプロトタイプ(大型)を設計し、試作する。試料吸引部、放射線源イオン化部、ドリフトチューブ、乾燥ガス吸気系、検出器、エレクトロニクスからなる試作器に対して、化学剤擬剤を用いてIMS

検知装置としての基本性能を確保する。イオン化機構を詳細に検討する必要上、幾つかの方法によって大気圧下でイオン化した試料を質量分析して検出する装置を開発し、試作したイオン源およびドリフトセルを接続して、1)イオン化の方法、2)ドリフトセルの電極構造、3)イオンシャッターの方式と形状、4)試料ガス取り込み方法、5)ドリフトガス導入方法について、試作品の性能評価を行う。実用装置ではイオン電流をコレクターで測定するが、コレクターの代わりに質量分析装置を接続して、イオン種の質量を特定した移動度を測定し、イオン化によるフラグメンテーションパターン、絶対強度など、化学種特定に必要なデータベースの整備を同時に行う。イオン化方法の選択、ドーパント導入効果の確認など、擬剤を用いて種々の測定を行う。

次に、化学剤実剤を用いて技術開発用IMS装置の性能を検証する。化学剤分析の問題点を抽出し、神経ガスの検知を達成する。放射線源、コロナ放電、APIなどのイオン化機構に関して、ガス性化学剤を高収率でイオン化する最適なイオン化機構を採用する。また、アンモニア、アセトン、ジクロロメタンなどのドーパント効果を確認し、正負イオンモードごとに最適なドーパントを選択する。IMSで分離した化学剤由来のイオンの構造を決定するために、試作IMS装置に飛行時間型質量分析計を接続して、試料の分析を行う。最終的に、最適化したプロトタイプIMS装置を用いて、化学剤実剤に対して性能を検証し、妨害物質による干渉を確認する。その成果を受けて、実用IMS装置を設計する。実証期間内で、実用IMS装置を試作し、擬剤を用いて性能を微調整する。改良装置について、実剤を用いて性能を検証する。また、様々な環境条件下での装置の安定性を検証し、新規にイオン化機構などの技術を創成して、有望な新技術を実用IMS試作器に盛り込む。

「ECRIS-MS技術に関する研究」においては、すでに開発された大気中の微量金属高感度検知用ECRIS-MSを改良して、揮発性低分子化合物の検知を可能とするように、試料注入部分、イオン化部分を小型化も含めて変更設計してきたが、化学剤中の特徴ある元素を監視元素として検出できることで、化学剤および未知の危険物質の検知測定を行う基礎的、学術的実験および検証を終えている。技術開発期間内では、導入部の設計変更を行い、バックグラウンドノイズレベルの低減を達成する。次に、小型化されたECRIS-MSシステムを技術開発用ECRIS-MS装置として試作する。試作にあたっては数種類のタイプ別ECRを用意し、試験結果により一つに決める。技術開発期間における分析部および検出部は仕様に見合った市販品の小型四重極質量分析計を採用し、小型化における性能の評価見積を行う。技術開発期間の試作品におけるその他の開発内容としては、フライトチャンバー、高周波電源、大気導入系、それらを制御する統合システムの開発がある。完成する技術開発用ECRIS-MS試作装置を用いて、擬剤による性能検証を行い、各開発要素における測定条件の最適化をはかり、装置構成の微調整をする。最終的に、実剤を用いて、化学剤検知の性能を検証し、妨害物質による干渉を確認する。平行して、フラグメント化のRF依存性を検討し、最適な条件を得、実用ECRIS-MS装置の設計に入る。実証期間内では、技術開発用ECRIS-MS装置によって得られた各種条件に基づいて実用ECRIS-MS装置を試作し、擬剤を用いて性能を微調整する。それらの結果を受けて改良後、実剤を用いて性能を検証する。また、様々な環境条件下での装置の安定性を確認し、化学剤の特異マーカを検索して、有望な検知条件を実用IMS試作器に盛り込む。

「複合システムの構築」においては、技術開発期間最終段階で試作した実用IMS装置および実用ECRIS-MS装置の検知信号部を合体させ、化学剤検知アルゴリズムを考案す

る。原則的に IMS 検知信号に基づいて検知された化学剤に相当する ECRIS-MS 信号が数値レベルで相対して確認できれば、正式な検知結果とする。化学剤ごとに検知アルゴリズムの可動性を確認し、微調整する。「実証試験」においては、化学剤実剤、妨害物質を用いて、システムの検知性能を検証する。

3. 技術開発期間終了時の目標

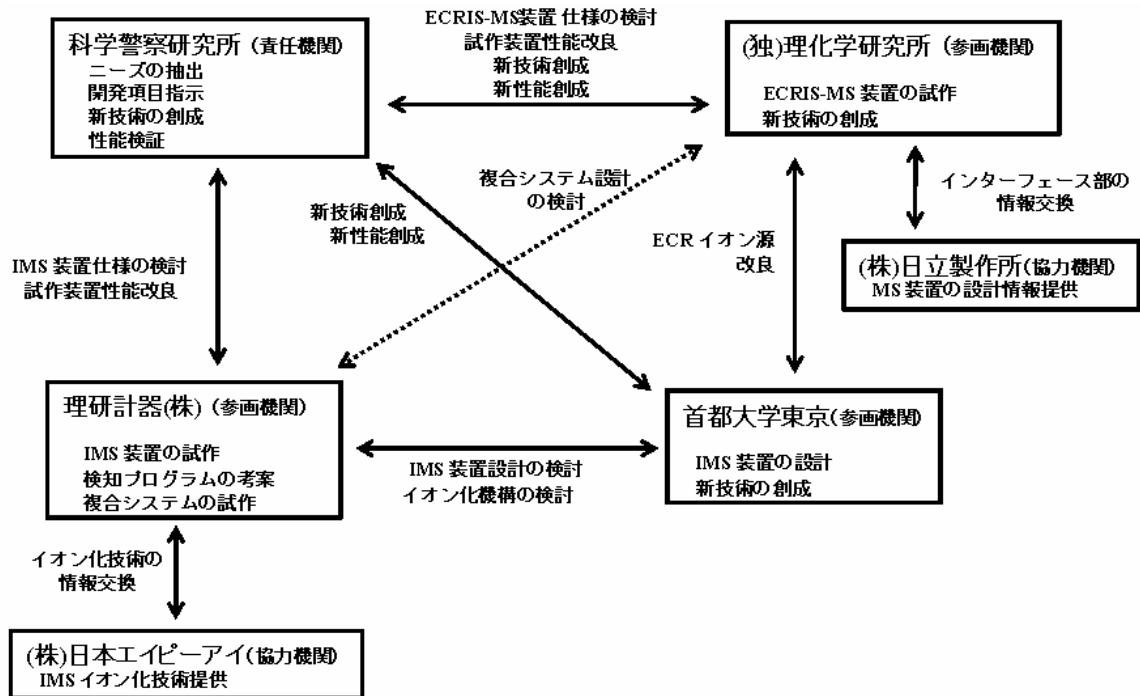
IMS装置およびECRIS-MS装置を試作する。検知性能として、網羅性：想定される化学剤に対して警報を発する；検知感度：代表的化学剤に関して 1/100 の LCt_{50} 濃度レベル (1/1000 を目指す)；警報時間：1 分以内 (0.5 分以内を目指す)；検知正確性：市街地などのテロ現場に存在する妨害物質による干渉に関して、化学剤種の 10 倍種の通常物質に反応しない性能を確保し、100 倍種の通常物質に反応しないことを目指す；携帯性：100 kg、0.5 m³以内の可

搬型装置とする。制御は、別々に行う。

4. 実証期間終了時の目標

IMS装置およびECRIS-MS装置からなる複合システムとなり、装置制御は統一され、大気を自動に吸引して連続的に化学剤の剤種と濃度警報を自動で発する一体型装置検知器を試作する。検知性能として、網羅性：想定される化学剤に対して警報を発する；検知感度：代表的化学剤に関して 1/100 の LCt_{50} 濃度レベル (1/1000 を目指す)；警報時間：1 分以内 (0.5 分以内を目指す)；検知正確性：市街地などのテロ現場に存在する妨害物質による干渉に関して、化学剤種の 10 倍種の通常物質に反応しない性能を確保し、100 倍種の通常物質に反応しないことを目指す；携帯性：50 kg、0.2 m³以内の可搬型装置；同定・定量性：剤種の同定が可能であり、濃度の半定量値を表示する。

5. 実施体制



6. 各年度の計画と実績

a. 平成 22 年度 (技術開発期間 1 年目)

(1) 計画

- (a) 技術開発用 IMS 装置の試作、擬剤を用いた検知性能の検証
- (b) IMS装置のイオン化機構 (⁶³Ni放射線源、コロナ放電、大気圧イオン化) の検討
- (c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の試作、擬剤を用いた検知性能の検証
- (d) ECRIS-MS 装置における RF 依存性フラグメント化の検討

(2) 実績

- (a) 技術開発用 IMS 装置の試作、擬剤を用いた検知性能の検証
技術開発用 IMS 装置 (プロトタイプ装置) を試作し、測定パラメーターを種々変えた条件で測定を行い、測定条件の最適化を行った。そして、IMS 試

作装置について、有機溶媒などを用いて、基本的な動作の確認を行った。加えて、IMS 評価用の四重極質量選別器を試作した。

- (b) IMS装置のイオン化機構 (⁶³Ni放射線源、コロナ放電、大気圧イオン化) の検討
コロナ放電電極の先端形状による放電への影響、ゲート電圧の掛け方によるイオン信号への影響に関して評価試験を実施し、問題点の抽出を行った。
- (c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の試作、擬剤を用いた検知性能の検証
1 次 ECRIS-MS 試作装置を試作し、有機溶媒などを用いて基本的な動作性能を検討し、問題点の抽出を行った。
- (d) ECRIS-MS 装置における RF 依存性フラグメント化の検討
試作した 1 次 ECRIS-MS 試作装置について、有機溶媒などを用いてその検出イオンの RF 値依存性を検

- 討した。
- (e) その他
開発を目指す IMS 技術、装置の性能・仕様を決定し、本研究で使用する化学剤擬剤を選択し、本研究で使用する化学剤標品を製造した。また、市販 IMS 装置について、化学剤標品を用いて検知性能を検証し、問題点を抽出した。
- b. 平成 23 年度（技術開発期間 2 年目）
- (1) 計画
- (a) 技術開発用 IMS 装置の実剤を用いた検知性能の検証
(b) IMS 装置のドーパント効果の検討
(c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の実剤を用いた検知性能の検証
(d) ECRIS-MS 装置の検知プログラムの考案
- c. 平成 24 年度（技術開発期間 3 年目）
- (1) 計画
- (a) 技術開発用 IMS 装置の最終版の検知性能の確認
(b) 実用 IMS 装置の設計

- (c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の最終版の検知性能の確認
(d) 実用 ECRIS-MS 装置の設計
- d. 平成 25 年度（実証期間 1 年目）
- (1) 計画
- (a) 技術開発用 IMS 装置を用いた新規検知性能の創成
(b) 実用 IMS 装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認
(c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置を用いた新規検知性能の創成
(d) 実用 ECRIS-MS 装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認
(e) 複合システムの検知プログラムの考案
- e. 平成 26 年度（実証期間 2 年目）
- (1) 計画
- (a) 実用 IMS 装置を用いた新規検知性能の創成
(b) 実用 ECRIS-MS 装置を用いた新規検知性能の創成
(c) 複合システムの試作、検知性能の確認
(d) 複合システムの実剤を用いた性能検証

7. 年次計画

取組内容	1 年度目	2 年度目	3 年度目	4 年度目	5 年度目
イオンモビリティ・スペクトロメーター技術に関する研究	技術開発用 IMS 試作 ↔ 擬剤を用いた検知性能検証 ↔ イオン化機構検討 ↔	技術開発用 IMS 実剤を用いた検証 ↔ ドーパント効果検討 ↔	プロトタイプ装置最終確認 ↔ 実用装置の設計 ↔	実用 IMS 装置試作 ↔ 擬剤、実剤を用いた検証 ↔ 新規検知性能創成 ↔	
電子サイクロトロン共鳴型イオン化質量分析技術に関する研究	技術開発用 ECRIS-MS 試作 ↔ 擬剤を用いた検知性能検証 ↔ RF 依存性検討 ↔	技術開発用 ECRIS-MS の実剤を用いた検証 ↔ 検知プログラム考案 ↔	プロトタイプ装置最終確認 ↔ 実用装置設計 ↔	実用 ECRIS-MS 装置試作 ↔ 擬剤、実剤を用いた検証 ↔ 新規検知性能創成 ↔	
複合システム構築				各実用装置の擬剤を用いた検証 ↔ 検知プログラム考案 ↔	複合システム試作 ↔ 複合システムの性能の確認 ↔
実証試験					複合システムの実剤を用いた検証 ↔