

# 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、並びにアレイ式電気化学センサー装置を各々設計・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うるものである。

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 分以内に警報を発生し 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<sup>3</sup> 以内の装置であることが望まれ、50 kg、0.2 m<sup>3</sup> 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、並びに電気化学センサー装置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、最終的な完成電気化学センサー技術は、気体透過膜、電極構造、電解液、電位の異なる複数種の定電位電解式センサーをアレイ化し、ガス性化学剤に対して高感度・特異的な検出を可能とし、かつ揮発性化学剤に対して網羅的な検知を可能にする。電極応答特性が異なるセンサーをアレイ化して、各応答値に関して多変量解析することにより、化学剤の網羅的な検知が達成され、かつ検知選択性が向上する。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 と電気化学センサーを組み合わせて、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<sup>3</sup> 程度、電気化学センサー検知部が重量 30 kg、容積 0.05 m<sup>3</sup> 程度、制御・警報部が重量 3 kg、容積 0.02 m<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>、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<sup>-1</sup>）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  $\beta$  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。

電気化学センサー装置は、対象物質の電気化学的応答を測定することにより検知するものであり、今回は定電位電解式センサーを採用する。検知原理は、一定の電位に保った電極上で対象物質を電気分解し、発生する電流を物質濃度として検知するもので、高感度のガスセンシングを供給する。構造は、気体透過膜、電解液、電極からなり、透過した対象化学剤が電解液で満たされた電極上で電気分解され、電流が流れるものであるが、透過膜、電解液、電極、電位を設定することにより、対象ガスに応じた電気化学的応答を最適化することができ、ppmレベルの検知が可能となる。理研計器(株)が保有する化学剤対応型電気化学センサーとしては、青酸ガス、ホスゲン、塩素用センサーがあるが、その他のガス性化学剤(塩化シアン、クロロピクリン)、揮発性化学剤全般に対しては測定データがない。原理的には、化学剤が電極上で電気分解されるならば、検知は可能となるので、多数の既存電気化学センサーを用いて、検知データのない化学剤に関して応答を測定し、使用可能なセンサーの選定を行う。しかし、一般的に電気化学センサーの検知特異性は高いものではなく、複数種のセンサーをアレイ化して、化学剤の応答を多変量解析的に処理して、検知特異性を上げる検討が必要となる。

上記のIMS装置と電気化学センサー装置の検出感度、網羅性は、化学剤種により異なると考えられる。検知時間に関してはIMS装置が迅速である。IMS装置、電気化学センサー装置においては本質的に偽陽性を伴うが、固有のイオン移動度係数に基づく神経ガス、びらん剤に対する高い化合物識別能力と、電気化学センサーにおけるガス性化学剤に対する高感度検出力、センサーアレイ化による識別能の向上性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」、「電気化学センサー技術に関する研究」、「複合システムの構築」、「実証試験」の5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、乾燥ガス吸引系、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、ガス性化学剤を高効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、小型化されたECRIS-MSシステムを技術開発用ECRIS-MS装置として試作したが、再審査の結果、検知性能ミッションステートメント達成の見込みが低く、開発を断念することとなった。

「電気化学センサー技術に関する研究」においては、多数の既存定電位電解方式の電気化学センサーに関して、化学剤の応答性、干渉性を測定して、各センサーごとに化学剤検出感度、干渉状況を把握する。新規に検知プログラムを考案して、多変量解析的にアレイ化した複数種のセンサー出力を統合して、化学剤の半定量、定性能を検証する。この過程で、採用するセンサーが決まる。そして、実用電気化学センサーアレイを完成させ、実剤を用いて検知性能を検証する。

「複合システムの構築」においては、実用IMS装置および実用電気化学センサー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電気化学センサー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；検出感度：代表的化学剤に関して1/100の $L_{Ct_{50}}$ 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：100kg、0.5 $m^3$ 以内の可搬型装置とする。制御は、別々に行う。

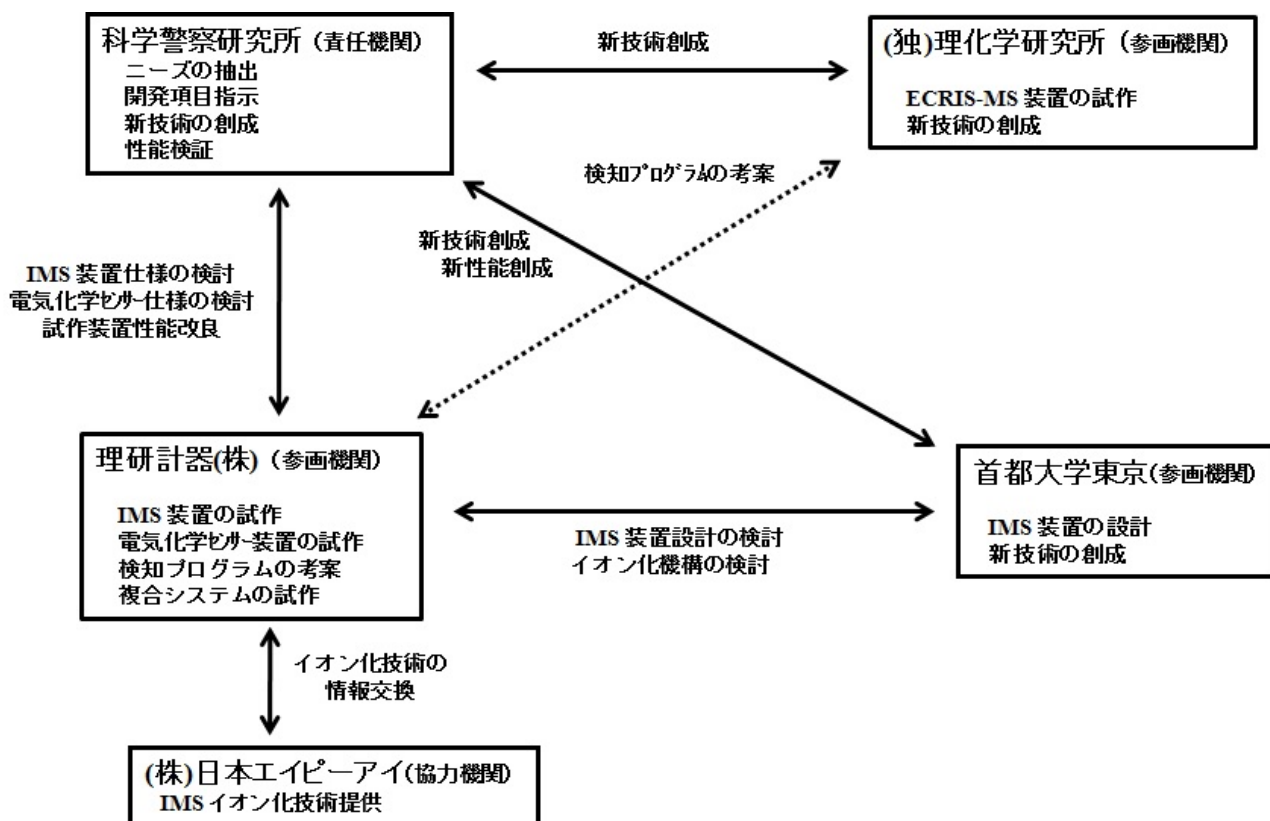
### 4. 実証期間終了時の目標

IMS装置および電気化学センサー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；検出感度：代表的化学剤に関して1/100の $L_{Ct_{50}}$ 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 m<sup>3</sup> 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

- 技術開発用 IMS 装置の試作、擬剤を用いた検知性能の検証
- IMS 装置のイオン化機構（<sup>63</sup>Ni 放射線源、コロナ放電、大気圧イオン化）の検討
- 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
- 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

- 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。
- IMS 装置のイオン化機構（<sup>63</sup>Ni 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。
- 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。

- 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。
- 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

- 技術開発用 IMS 装置の実剤を用いた検知性能の検証
- IMS 装置のドーパント効果の検討
- 技術開発用 ECRIS-MS 装置の実剤を用いた検知性能の検証
- ECRIS-MS 装置の検知プログラムの考案

#### (2) 実績

- 技術開発用 IMS 装置の試作、実剤を用いた検知性能の検証  
試作した技術開発用 IMS 装置に関して、化学剤標品（神経ガス、びらん剤、窒息剤、血液剤）に対する検知性能を検証した。検知成果に基づき、ゲート電

極の開口率向上、2重メッシュ化、水分影響の除去など装置の改良を行った。

- (b) IMS 装置のドーパント効果の検討  
市販の IMS 装置を用いて、ドーパント（アンモニア、アセトン、ジエチルエーテル、ジクロロメタン）添加による反応イオンピーク、化学剤イオンピークの挙動への影響を観察した。
- (c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の試作、実剤を用いた検知性能の検証  
試作した 1 次 ECRIS-MS 試作装置に関して、化学剤標品（サリン、びらん剤、ホスゲン、青酸ガス）に対する検知性能を検証した。検知成果に基づき、試料導入系、イオントランスポートラインに対して装置の改良を行った。
- (d) ECRIS-MS 装置の検知プログラムの考案  
最適な化学剤検出に関するパラメーターを検討し、検知アルゴリズムの策定を検討した。
- (e) その他  
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。

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
- (2) 実績
  - (a) 技術開発用 IMS 装置の最終版の検知性能の確認  
試作した技術開発用 IMS 装置に関して、装置の改良を継続して実施し、化学剤標品（神経ガス、びらん剤、窒息剤、血液剤）に対する検知性能の検証を終了した。化学剤の検知感度、検知時間に関するミッションステートメントをすべて達成した。アンモニアドーパントの有効性を確認した。
  - (b) 実用 IMS 装置の設計  
試作技術開発用 IMS 装置の性能結果に基づき、実用 IMS 装置を設計した。
  - (c) 技術開発用 ECRIS-MS 装置の最終版の検知性能の確認  
ECRIS-MS 試作装置に関して、装置の改良、検知プログラムの考案、設計、開発を継続し、化学剤標品に対する検知性能を検証した。ホスゲン、マスタードガスの検知感度、検知時間に関するミッションステートメントを達成した。その他の化学剤については、検知感度に関するミッションステートメントを達成できなかった。
  - (d) 実用 ECRIS-MS 装置の設計  
試作技術開発用 ECRIS-MS 装置の性能結果に基づき、実用 ECRIS-MS 装置を設計した。

- (e) その他  
数種の電気化学センサーについて、化学剤の検知性能を検証した。

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) 実用電気化学センサー装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認
  - (d) 実用電気化学センサー装置検知プログラムの考案
  - (e) 複合システムの検知プログラムの考案
- (2) 実績
  - (a) 技術開発用 IMS 装置を用いた新規検知性能の創成  
正負両極性の IMS 部からのデータを解析、判定プログラムによって検知状況を判断するソフトを構築し、実剤での検知実験により可動性を確認した。また、イオン移動度を理論的に計算するプログラムを開発し、実測値と定量的な比較が可能であることを検証した。
  - (b) 実用 IMS 装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認  
試作技術開発用 IMS 装置の性能結果に基づき設計した実用 IMS 装置の試作を行い、さらに装置の改良（小型化）を継続して実施し、擬剤に対する検知性能の検証を行った。
  - (c) 実用電気化学センサー装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認  
5 種類の定電位電解式センサーを並列化し、配管系を組みこんだ実用電気化学センサー装置を試作し、ホスゲン、塩素、青酸ガス、塩化シアンに対する検知応答を観察し、この 4 種のガス性化学剤の検知感度、検知時間に関するミッションステートメントをすべて達成した。
  - (d) 実用電気化学センサー装置検知プログラムの考案  
5 種類のセンサー部からのデータを解析、判定プログラムによって検知状況を判断するソフトを構築し、実剤での検知実験により可動性を確認した。
  - (e) 複合システムの検知プログラムの考案  
IMS 部およびセンサー部でそれぞれ得られたデータから解析プログラムを経て判定プログラムにて剤の判定を行うソフトを構築した。

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) 実用電気化学センサー装置の試作、擬剤、実剤を用いた性能確認
  - (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 ↔ 新規検知性能の創成 ↔	↔
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 ↔		
電気化学センサー技術に関する研究			プロトタイプ電気化学センサー装置試作 ↔ 実剤を用いた検知性能検証 ↔ 検知プログラムの考案 ↔	実用電気化学センサー装置試作 ↔	↔
複合システム構築				検知プログラム考案 ↔	複合システム試作 ↔ 複合システムの検知性能の確認 ↔
実証試験					複合システムの実剤を用いた検証 ↔