

化学剤のイオンモビリティースペクトロメトリー検知と装置の開発

Ion mobility spectrometric detection of chemical warfare agents and development of its instrument

瀬戸康雄

Yasuo Seto

科学警察研究所法科学第三部

〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

TEL 04-7135-8001 ex2500

E-mail: seto@nrrips.go.jp

Ion mobility spectrometry is a recently attractive technology where the target substances are ionized and separated at atmospheric pressure conditions. Various ion-molecule reactions proceed under ionization such as radioactive source and corona discharge, and ionized target compounds are separated, depending on the size of the ions. IMS technologies have been applied to the military and security regions. Various types of IMS detection equipments have been developed and commercialized. In this presentation, IMS basis and the present status of chemical warfare agent detection equipment is stated, and new project of the author's group to develop IMS detector is introduced.

1. はじめに

イオンモビリティースペクトロメトリー (IMS¹⁾) は、我が国では今日に至ってようやく市民権を得た感がある。実は、基礎研究、危機管理分野では以前から有名であるが、我が国では IMS 装置の市販化は諸外国と比較してすすんでいない。演者は 21 世紀に入り、市販の携帯型化学兵器用剤 (化学剤) に対する IMS 検知器の性能検証を手がけ、平成 22 年から 5 ヶ年計画で文部科学省競争的資金において、理研計器(株)などと共同して化学剤検知器開発に係る研究を実施した。本発表では、IMS の基礎、応用研究、製品の現状を説明し、市販化学剤検知器の性能評価の結果と上記文部科学省プロジェクトの成果を紹介する。

2. イオンモビリティースペクトロメトリー

IMS は、物質をイオン化しガス中でのイオン移動度を測定する技術である。真空中でのイオン移動を測定する質量分析 (MS) が高分解能スペクトロメトリーであり m/z 値のみに応じて分離するのに対して、大気圧に近い状態で物質の衝突断面積に応じて分離するものであり、物質の形が分離に大きく影響する。幾何異性体の分離が可能であり、MS にはない特徴で、最近液体クロマトグラフィー (LC) -MS の分野に活用され、MS 内に IMS を組み込んだ装置が登場し注目を浴びている。IMS は、古くは plasma chromatography と称せられ、ドリフトチューブ方式の装置であった。図 1 に示すように、まず β 線源などにより試料ガス中の標的成分がイオン化し、シャッターグリッドによりイオンが集まり電圧印加され

ドリフトチューブ内を移動するが、電荷あたりのイオンの衝突断面積が小さいものほど速く移動しコレクターに到着し、その移動時間スペクトルから物質の識別を行う。MS の TOF (time-of-flight) 方式と同様の計測原理である。正負に印可したドリフトチューブ中を負正のイオンが移動し分離される。電場は比較的弱く (数百 V/cm)、数 cm のドリフトチューブならば、一スキャンは数十 ms となる非常に高速な計測技術であり、しかも真空の維持が不必要で装置的にダウンサイジングが可能である。ガスは、空気や窒素が一般的である。ドリフト温度も重要であり、室温または百数十℃の高温まで様々である。ドリフト中に水分子が存在すれば標的のイオンと結合し、分子形状が変化する (水クラスター生成)。そのため乾燥ガスを電場と逆流させ、水分の影響を排除する必要がある。ドリフト長を L (cm)、電場を E 、ドリフト電圧を V 、計測イオン移動時間を t_d 、イオン移動速度を v_d 、イオン移動度を K とすれば、 $v_d = KE$ 、 $K = v_d / E = L^2 / (V \cdot t_d)$ (単位: $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) となる。温度・圧力の異なる条件下での標的イオン移動度の比較を行うために、大気圧、0℃条件下での K 値を換算イオン移動度 (reduced ion mobility、 K_0) として、物質間の比較が行える (標準化) ようになっている。絶対温度を T (K)、気圧を P (mmHg) とすれば、 $K_0 = K \times (273/T) \times (P/760)$ と補正ができ、理論的には次式から K 値が求まる。 q をイオン電荷、 N をドリフトガスの数密度、 k をボルツマン定数、 μ を換算質量 (reduced mass、 $mM / (m+M)$ 、 M : ドリフトガスの質量; m : 標的イオンの質量)、衝突断面積を Ω とすれば、 $K = (3q/16N) \cdot (2\pi/\mu kT)^{1/2} \cdot (1/\Omega)$ となる。 K 値は、温度、荷電、換算質量、衝突断面積に影響を受けるが、同一ドリフトガス、同一温度条件下で、標的イオンの質量がドリフトガス分子の質量よりかなり大きい場合 (μ が 1 に近い) には、 K は Ω に依存する。 Ω は、イオンの大きさ、構造、分極率に影響する。

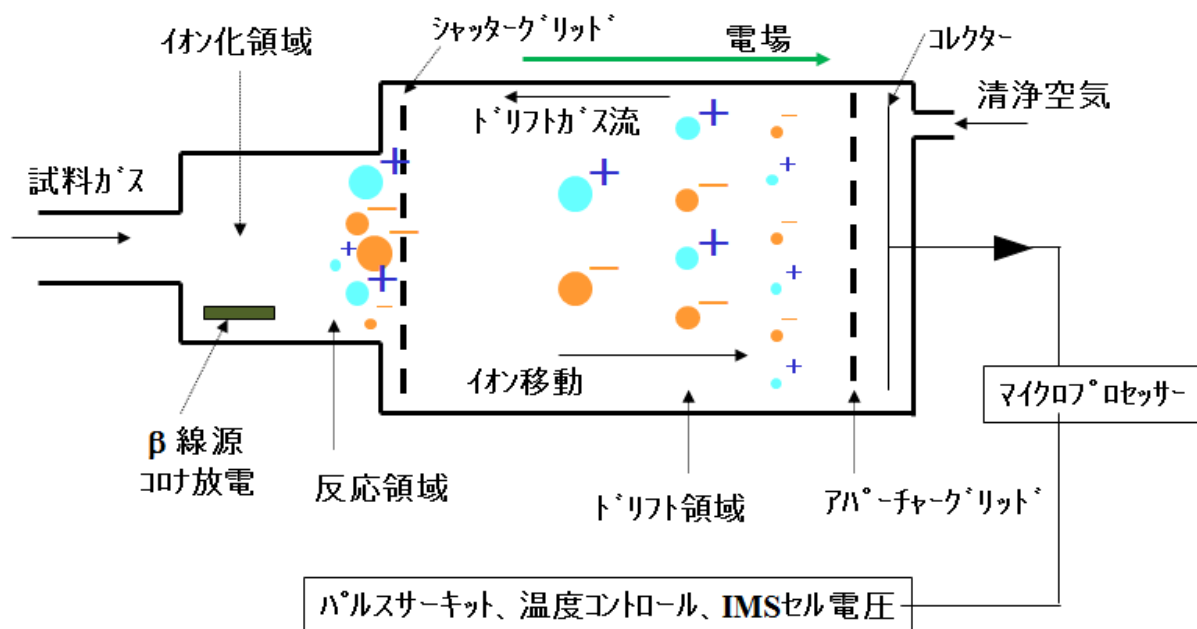


図1 ドリフトチューブ方式イオンモビリティスペクトロメトリの原理

ドリフトチューブ方式 IMS のほかに、図 2 に示すようにアスピレーション方式²⁾とフィ

ールド非対称方式^{3,4)}が考案されている。アスピレーション方式は、標的をイオン化後、生成イオンは横方向の試料ガス流により移動し、同時に垂直に電場がかかり、小さな分子ほどイオン移動度が大きく、collection plate (IMS セル) が並列したセンサー領域でより直近のセルに衝突する。分布パターンにより標的イオンを識別する。

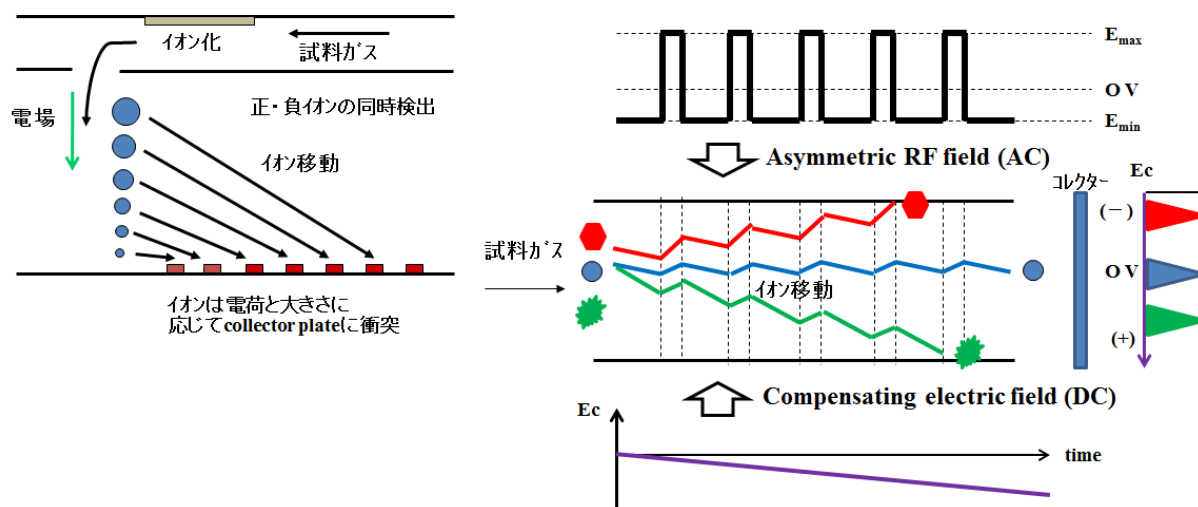


図 2 アスピレーション方式 (左)、フィールド非対称方式 (右) イオンモビリティースペクトロメトリの原理

1994 年に登場したフィールド非対称 (field asymmetry) 方式の IMS は、FAIMS または DMS (differential mobility spectrometry) と呼ばれ、現在研究開発が最も盛んである。弱電場中ではイオンは安定に移動するが、強電場中ではイオンは場合によって分裂などによりイオン分子形をかえることがあり、AC 強電場 (+数千 V 程度から -2000 V 程度を一定時間ごとに変化させる) 中では一部のイオンのみコレクターに到着するが、他のイオンは途中で壁面に衝突して消滅する。そこに DC 電場 (compensation voltage) を印加することにより、AC で駆動するイオン移動は変化を受け、壁面衝突を回避してコレクターに到着するイオンも存在する。本方式は、スキャン速度が低い欠点はあるが、標高度なフィルター機能ゆえに、MS の前段に装着させた装置も登場している。

3. イオン化

IMS による物質の検出は、イオン化から始まる。IMS 開発初期には、もっぱら ^{63}Ni (β 線源、放射エネルギー 67 keV) 線源が用いられていた。現在は、18 keV の ^3H 、1 MeV の ^{241}Am などの放射線源も用いられる。密封線源は小型で長寿命、装置的には負荷が少なく、携帯が可能な装置となるメリットがあるが、放射線源取り扱いの法的規制があり、我が国では IMS 装置開発が敬遠され、IMS 研究が諸外国から遅れをとった大きな理由となっていた。そのほか、紫外線やレーザーを用いたイオン化も試みられている。試料が液体の場合には、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) が適する。

コロナ放電は、LC-MS において大気圧化学イオン化 (APCI) として知られているが、空

気試料分析においても物質のイオン化に有効である。電極間を数千 V 程度で印加する放電により高濃度のイオンが生成する。放射線取り扱い規制を受けず、装置は小型化が可能であり、放射線源の代替に位置づけされている。

IMS においては、イオン化機構に関して盛んに研究がなされている。試料中の標的物質が直接イオン化される場合もあるが、反応物イオンピーク (RIP) により間接的にイオン化される場合が圧倒的である。バックグラウンド (空気など) がイオン化して短時間の遷移ののちに RIP を生成する。ブランク試料からは RIP のみが観察される。試料に標的物質が含まれると、イオン分子反応により標的物質由来のイオンが生成し、スペクトル上に観察される。大気圧イオン化というソフトなイオン化であるために、分子に特有のイオンが形成されそれを検出できる利点がある。IMS ではタンパク質はもとよりウイルス粒子の分析も行われている。正イオンとしては、分子イオン、プロトン付加イオン、アダクトイオン (水クラスター付加イオンが主流)、二量体および関連イオン、三量体などに加えて、分解物イオンが生成する。負イオンとしては、分子イオン、プロトン脱離イオン、アダクトイオン (硝酸、塩素付加) などに加えて、分解物イオンが生成し検出される。標的が低分子物質の場合には、RIP と接近し識別不可能な場合がある。観察されるスペクトルは、試料中の標的物質の濃度、マトリックス依存的に変化する。濃度が上がるとともに単量体から二量体へとシフトすることがあり、観察されるピークのパターン変化は複雑である。

RIP としては、 ^{63}Ni イオン化でよく研究されている。正イオンでは、まず窒素分子が β 線と反応して N_2^+ が生成し、最終的に水分子 (微量に存在する) をイオン化させ、プロトン水クラスター ($(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{H}^+$) が RIP の役割を果たす。そのほか、水と一酸化窒素イオン ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$) や水とアンモニウムイオン ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4^+$) も候補となっている。負イオンでは、まず酸素分子が β 線と反応して O_4^- が生成し、最終的に水分子 (微量に存在する) をイオン化し、水とスーパーオキシドアニオン ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2^-$) が RIP の役割を果たす。そのほか、水と水酸化物イオン ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$)、塩化物イオン (Cl^-)、亜硝酸イオン (NO_2^-)、 CO_4^- 、シアン化物イオン (CN^-) も候補となっている。一方、コロナ放電においては、正イオンでは ($(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{H}^+$) 以外にプロトン化窒素 ($\text{N}_2 \cdot \text{H}^+$) が観察される。しかし、負イオンでは ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{O}_2^-$) 量は低く、 NO_2^- 、硝酸イオン (NO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^-) ならびにこれらの水和物イオンが観察される。中性のオゾンが高濃度生成し、標的のイオン化に不利な状況となる場合がある。

IMS では、ドリフトガス中または試料ガス中にドーパントを添加し、IMS 検知を向上させる方策が行われている。ドーパントは、RIP 分子種を変換させ、標的物質のイオン化状態を検知に有利になるようにする⁵⁾。併せて、妨害物質のイオン化を抑制する場合もある。アンモニアやニコチンアミドは、各々神経ガス (有機リン系化学剤)、違法薬物の検知に用いられ、正イオンのスペクトルを変化させる。ハロゲン化は、爆発物成分の検知に用いられ、負イオンのスペクトルを変化させる。

4. イオン移動

IMS においては、イオン化室で標的物質がイオン化し、単独または複数の分子関連イオ

ンを生成し、ドリフトチューブ中において RIP、妨害物イオンとともにイオン移動し、分離検出される。衝突断面積依存性の分離であり、MS で達成できない異性体（幾何異性体、位置異性体）の分離が可能となる。しかし、ピーク分解能はよくて数十程度であり、LC のピーク分解能に近く、キャピラリーガスクロマトグラフィー（GC）分離や MS のピーク分解能にはまったく届かない。

なお、前項のイオン化にも関連するが、水分の影響が大きく、微量でも水分が存在すれば、RIP のみならず、標的物質由来のイオンが水和（water chemistry）し、イオンが大きくなり、しかもクラスター数も制御が難しく、再現性の高い分離分析が不可能となる。ドリフトガスの水分濃度は極力低減させる必要があり、水分が ppm オーダーでも水和物を形成する。実験室レベルの IMS に係る実験では乾燥空気や乾燥窒素ガスをドリフトガスとして使用しているが、現場で使う携帯型 IMS 検知器では、乾燥剤を詰めたシーブパックを装着して内部で循環させて乾燥ガス状態を実現させている。

5. 化学剤の性質と現場検知のコンセプト

化学剤は、大半が低分子合成化合物であり、低濃度曝露により制圧（敵軍を麻痺；暴徒を鎮圧）に効果的である⁶⁾。毒性作用、物理化学的性質に応じて、ガス性の「血液剤」、「窒息剤」、揮発性の「神経ガス」、「びらん剤」、難揮発性の「嘔吐剤（くしゃみ剤）」、「催涙剤（暴徒鎮圧剤）」に分類される⁷⁾。分子量、融点、沸点（蒸気圧）、大気中の滞在性、致死濃度、不能化濃度、臭い、水溶解性、水中安定性、皮膚への影響、解毒剤有効性は、剤により大幅に異なる。図3に、主要な化学剤の構造、半数致死曝露量（median lethal dosage LC₅₀、単位 mg・min/m³）、沸点、臭いを示す。これら臭いは、製造上の不純物副産物に由来する場合が多く、化学剤の大半が無臭（臭気を感じた時点で致死に至る）であり、誤った臭いの場合もある。神経ガスとびらん剤の大半が化学兵器禁止法で特定物質に指定されており、保持、製造、使用は禁止されている。他の化学剤は、化学工業において原料として使われるように民生用途であり、規制の程度は弱い。特定物質の用途は、戦争やテロに限定され、国際的な強い規制を受ける。製造の疑いがあれば、化学兵器禁止機構（OPCW）による査察を受ける。

化学剤を用いる戦争やテロ（化学テロ）においては、化学剤の特性を利用して、化学剤を気化またはエアロゾル化させて大気に拡散させ、多数の曝露被害を引き起こす。化学剤の毒性発現は速いために、曝露被害の拡大を防ぎ被害規模を最小化するためには、迅速な現場検知は最重要である⁸⁾。化学テロが疑われる事案では、警察機動隊や消防救助隊などの初動措置隊が現場に急行して現場対処にあたるが、文明の利器である現場検知器を用いて現場検知を実施する⁹⁾。

現場検知に要求される項目としては、警報できる化学剤種、警報感度、応答時間（装置の起動時間も含めて）、警報後の復帰時間、検知正確性（偽陽性率、偽陰性率）、操作性（操作に要求される技量、訓練必要性）、携帯性（重量、サイズ）、電源と稼働時間、堅牢性、保守条件、導入コストと維持コストなどである¹⁰⁾。最重要である警報感度に関しては、1 min 吸引の 50% 致死曝露濃度（LC₅₀×1 min）の 1/100 以下の蒸気濃度を検知器の要求感度とし

ている¹¹⁾。神経ガスのサリン (GB) の場合、この値は 1.5 mg/m^3 となるが、このレベルの短時間の曝露ではほとんど症状を示さず、臭いも感じない。時間加重平均値は 50% 致死曝露濃度の概ね $1/100,000$ である。感度、時間、正確性の間にはトレードオフの関係があり、装置的に警報感度を上げれば、警報時間は長く偽陽性率が高くなる。ガス検知管¹²⁾、炎光光度検知器^{13,14)}、アレ式弾性表面波検知器¹⁵⁾、光イオン化検知器^{13,14)}、フーリエ変換赤外吸収検知器¹⁶⁾、MS 計 (逆流型大気圧化学イオン化 MS 計など^{17,18)})、GC-MS 装置¹⁹⁾ などが市販化されている。

血液剤			タブーン (GA)			
青酸 (AC) HCN	塩化シアン (CK) CNCl	アールシ (SA) AsH₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{CN} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$			
蒸発度: $9 \times 10^5 \text{ mg/m}^3$ LC ₅₀ : $4,500 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 臭: アーモンド臭?	$3 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ $11,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 刺激臭	$1.6 \times 10^7 \text{ mg/m}^3$ $5,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 ニンニク臭	560 mg/m^3 $300 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 果実臭			
窒息剤			RVX			
ホスゲン (CG) COCl₂	塩素 (CL) Cl₂	クロビスリン (PS) CNO₂Cl₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OCHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
蒸発度: $6 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ LC ₅₀ : $3,200 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 新しい干し草	$1.9 \times 10^7 \text{ mg/m}^3$ $19,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 刺激臭	$1.7 \times 10^5 \text{ mg/m}^3$ $2,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 刺激臭	速効性 無臭			
神経ガス			VX			
サリン (GB)	ゾマン (GD)	シクロヘキシルサリン (GF)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{F} \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{F} \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{F} \\ \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	1.6 mg/m^3 $40 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 無臭			
蒸発度: $23,000 \text{ mg/m}^3$ LC ₅₀ : $150 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 無臭	$2,000 \text{ mg/m}^3$ $60 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 果実臭	770 mg/m^3 $60 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 無臭				
びらん剤			窒素マスタード			
マスタードガス (HD) (ClCH₂CH₂)₂S	ルイジ1 (L1) ClCH=CHAsCl₂	HN1 (ClCH₂CH₂)₂NC₂H₅ HN2 (ClCH₂CH₂)₂NCH₃ HN3 (ClCH₂CH₂)₃N				
蒸発度: 600 mg/m^3 LC ₅₀ : $1,500 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 ニンニク臭	$4,500 \text{ mg/m}^3$ $1,500 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 セファナム臭	$1,700, 3,600, 130 \text{ mg/m}^3$ $1,500, 3,000, 1,500 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 セファナム臭				
くしゃみ剤			アタムサイト (DM)			
ジフェニルアールシ (DA)	ジフェニルシアナールシ (DC)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{As} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{AsCl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{AsCN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$15,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 刺激臭				
蒸発度: 0.68 mg/m^3 LC ₅₀ : $15,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 無臭	2.8 mg/m^3 $10,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 アーモンド・ニンニク臭					
催涙剤			カプサイシン			
2-クロロアセトフェン (CN)	o-クロロベンジリデンマロニトリル (CS)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{COCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	速効性 刺激臭				
蒸発度: 34 mg/m^3 LC ₅₀ : $7,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 刺激臭	0.71 mg/m^3 $61,000 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ 速効性 カプサイシン臭					

図3 化学剤の構造と性質

6. 化学剤の IMS 検知の現状

IMS 技術の応用実装先として、危険物の現場検知器の開発、運用がある。化学剤、爆発物成分、違法薬物を対象に、すでに 1990 年ごろからフィールド対応の可搬型または携帯型検知器が市場化している。初期には ^{63}Ni イオン化のドリフトチューブ方式の装置が主流であり、化学剤に対しては試料ガス吸引で、爆発物成分や違法薬物に対しては付着表面スワブで試料を取り込み、短時間で警報を出すバッテリー駆動式装置であった。これら危険物は、イオン化されやすく、特徴的なイオンピークが表れるために、IMS の格好の標的である。現在、防衛関係、危機管理関係、セキュリティー関係を中心に現場型装置が活用されている。化学剤からは正負両イオンモードで特徴的なイオンが得られ識別の指標となり、爆発物成分は主に負イオンモードで検出され、違法薬物は正イオンモードで検出される。ドーパントも積極的に使われ、化学剤に対してはアンモニアやアセトンが、爆発物成分に対してはハロゲン化合物が、違法薬物に対してはニコチンアミド、アンモニア、ナフタレンが使われている⁵⁾。

化学剤の現場型 IMS 検知器に関しては、1990 年頃から現在に至るまでに徐々に装置の改良が進み検知性能（感度、精度）は向上し、装置は小型化された。方式の違いはあるが、各装置ともに性能面で満足できるものになっている。検知器は、その原理・仕様によって分類が可能であり、検知原理（ドリフトチューブ方式；アスピレーション方式；FAIMS 方式）、イオン化（放射線源： ^{63}Ni 、 ^{241}Am ；コロナ放電）、ドリフト温度（室温；高温（100℃以上））、警報表示（剤種表示；剤類表示）などによって分かれる。以下に演者らが実施した現場検知器の検証結果の概略を示す。

初期の携帯型 IMS 検知器は、 ^{63}Ni イオン化、約 10 cm 長のドリフトチューブ方式の検知器である。ドリフトチューブは 100℃以上で恒温維持され、シーブパックを通した乾燥空気をドリフトガスとして循環している。ドリフト電圧は千数百 V 程度である。乾燥空気条件下高温一定であり、登録している化学剤由来のイオンの移動時間にピークが一致すれば警報を出す。さらに検知精度を向上させるためにキャリブレーション物質を内部標準物質としてドリフトチューブ中に注入し、その移動度で補正をする。携帯型の Smiths Detection 社（英国）製 Sabre 4000（正負イオンモード手動切替式）や MMTD（正負イオンモード自動切替式）が該当する。概ね 50%致死曝露濃度の 1/100 以下で警報を発するが²⁰⁾、神経ガス G 剤は二量体ピークを、ルイサイト 1 や窒素マスタードは単量体ピークを、マスタードガスやホスゲン塩素イオン (Cl^-) 由来ピークを、シアン類はシアンイオンを、塩素は塩素 (Cl_2^-) 由来ピークを検出している。

^{63}Ni イオン化、約 10 cm 長のドリフトチューブ（100℃以上で恒温維持）方式で、シーブパックを通した乾燥空気をドリフトガスとして循環し、ドーパントとしてアンモニアガスを自動注入する装置として、携帯型 Bruker 社（ドイツ）製 Raid M-100 がある。概ね 50%致死曝露濃度の 1/100 以下で警報を発するが、神経ガス、びらん剤は単量体ピークを、ホスゲンは Cl^- 由来ピークを、シアン類はシアンイオンを、塩素は Cl_2^- 由来ピークを検出している。神経ガス G 剤からは二量体ピークも検出される。

コロナ放電イオン化、数 cm 長のドリフトチューブ（室温）方式で、アンモニア含有シ

ーブパックを通したドーパント入り乾燥空気をドリフトガスとして循環する装置として、手のひらサイズの **Smiths Detection** 社(英国)製 **LCD** がある。概ね 50%致死曝露濃度の 1/100 以下で警報を発するが、ガス性化学剤の検知感度は高くない^{21, 22)}。神経ガス、びらん剤は単量体ピークを、ホスゲンや塩化シアンは Cl^- 由来ピークを、青酸ガスはシアンイオンを、塩素は Cl_2^- 由来ピークを検出している。神経ガス G 剤からは二量体ピークも検出される。ドリフト長が短いためか、干渉ガスによる偽陽性率は、上記 2 機種より高い。図 4 にサリン、マスタードガスの **IMS** スペクトルを示す。

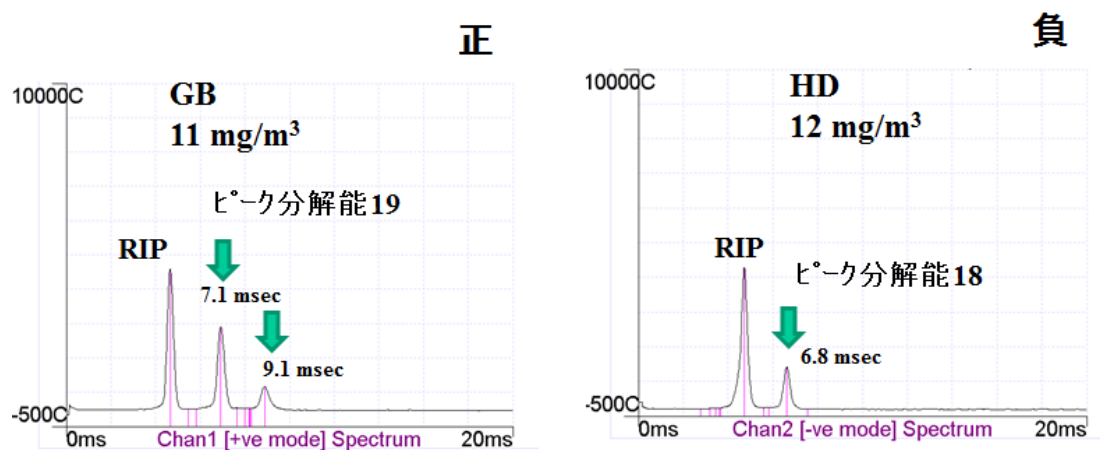


図 4 サリン (GB) とマスタードガス (HD) の測定例 (LCD3.3)

²⁴¹Am イオン化、アスピレーション方式の装置とし、EnviroNics O.Y.社製の携帯型 M-90 や手のひらサイズの ChemPro100 がある。シーブパックを必要とせず、前者は正負 6 個の **IMS** セル方式、後者は正負 16 個の **IMS** セル方式であるが、**IMS** によるマスタードガスに対する低検知感度特性を補うために、**IMS** セル後方に半導体センサー (SCC) を配置し、アレイセンサーのパターン解析により化学剤を識別検知する。概ね 50%致死曝露濃度の 1/100 以下で警報を発するが、ガス性化学剤の検知感度は低い^{23, 24, 25)}。脅威の神経ガス、びらん剤の高感度を達成するために敏感に反応し、干渉ガスによる偽陽性率は高い。

⁶³Ni イオン化、FAIMS 方式の装置として、設置型の Owlstone 社 (英国) 製装置や、手のひらサイズの Chemring (米国) 社製 Juno がある。シーブパックを通した乾燥空気をドリフトガスとしてセンサー部分 (1 cm 角程度) を循環している。Dispersion plot 解析により化学剤を識別する。他方式装置と比較して測定に時間がかかるが、検知感度、精度とも優れる。開発されて日の浅い検知器であり、今後の展開が期待される²⁶⁾。

7. 新規開発

現場型化学剤検知器が本格的に市場に登場して 20 年以上となり、9.11 同時多発テロ頃にはこれら現場検知器が使い物になるとは正直考えられなかったが、昨今の科学技術の進歩と装置開発メーカーの改良努力によって、ようやく使える状態になってきている。しかし、物性の幅広い、かつ要求検知感度の高い化学剤に対して一台の装置で万能とはまったく言えない。現場では、装置の性能と検知状況を鑑みて、装置を適切に組み合わせてトータル

で現場検知とする。なお、現場採証試料は専門の分析機関に搬送してラボ分析により確定検査結果が出ることにあるが、地下鉄サリン事件当時は、すべて現場試料をラボに送付してテロ原因物質を検知・同定していたものであり、現在では現場検知も可能となり、隔世の感がある。

IMS 検知器は、化学テロ現場で最初に使用する検知器と言えよう。ガス検知管は、広範囲の化学剤の検知が可能であるが操作が煩雑であり、確認検知に使うことをすすめる。炎光光度検知器や弾性表面波検知器、光イオン化検知器も初発スクリーニング検知に使えるが、感度、特異性で問題があり、IMS には追いついていない。IMS 検知で陽性となれば、確認検知として、フーリエ変換赤外吸収検知器、MS 計、GC-MS 計の登場となる。価格的な制限があり、確認検知が可能とは限らない。現場での IMS 検知への期待は大きい。

我が国の IMS 装置開発の遅れ、大規模イベントでの化学テロ発生の可能性の高まり、化学テロ現場での IMS 検知のニーズ向上、現有 IMS 検知器の限界を鑑みて、我々は文部科学省の科学戦略推進費の「社会システム改革と研究開発の一体的推進」プロジェクト競争的資金により産学官体制で「化学剤の網羅的迅速検知システムの開発」という課題で、平成 22 年度から 5 ヶ年計画で化学剤現場検知器を開発した。科学警察研究所（中核）は試作した検知器の検知性能を検証し、理研計器(株)はコロナ放電イオン化短ドリフトチューブ方式の IMS 装置とアレー式定電位電解式電気化学センサー装置を試作し、理化学研究所は検知アルゴリズムを考案し、首都大学東京は IMS 検知の基礎原理を検討した。IMS 開発で採用したコロナ放電デバイスの構造と放電状況を図 5 に、一次 IMS 試作器のイオン分離部の写真を図 6 に示す。IMS と電気化学センサーの複合により、検討した化学剤すべてに対して 50%致死曝露濃度の 1/100 以下の検知感度、30 秒以内の警報、良好な検知精度を達成している。写真 7 に示すように、試作複合器は重量が数 kg 以下であり、現在さらなる軽量化を目指している。

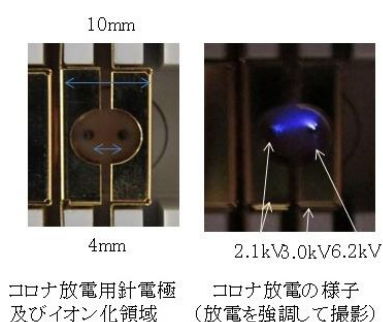


図 5 コロナ放電

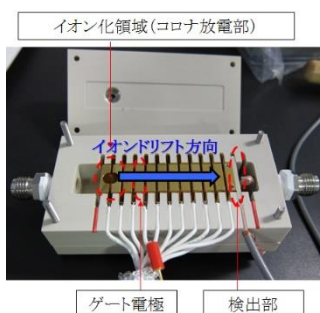


図 6 IMS 試作器



図 7 複合機試作器外観

参考文献

1. G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill, Jr.: Ion Mobility Spectrometry, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2014
2. M. Utriainen, E. Karpanoja, H. Paakkanen, Combining miniaturized ion mobility spectrometer and metal oxide gas sensor for the fast detection of toxic chemical vapors, *Sens. Actuat. B*, 93,

17–24 (2003)

3. I. A. Buryakov, E. V. Krylov, E. G. Nazarov, U. Kh. Rasulev, A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 128, 143–148 (1993)
4. R. Guevremont, High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: a new tool for mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1058, 3–19 (2004)
5. J. Puton, M. Nousiainen, M. Sillanpaa, Ion mobility spectrometers with doped gases, *Talanta*, 76, 978–987 (2008)
6. CBRNE テロ災害対処研究会, 必携 NBC テロ対処ハンドブック, 診断と治療社, 東京, 2008
7. 瀬戸康雄, 化学剤の現場検知, *CBRNE protect. Magaz.*, 002, 14–17 (2014); 003, 12–17 (2015)
8. 瀬戸康雄, 生物化学剤の現場検知法, *分析化学*, 55, 891–906 (2006)
9. 瀬戸康雄, 科学捜査とテロ対策に計測技術 (後編), *検査技術*, 16(5), 42–50 (2011)
10. 瀬戸康雄, 化学剤の現場検知, *科警研報告*, 64(2), 35–57 (2015)
11. Y. Seto, On-site detection in a countermeasure to chemical warfare/terrorism, *Forensic Sci. Rev.*, 26, 23–51 (2014)
12. 高山康男, 關岡亮二, 瀬戸康雄, 他, ガス検知管の化学剤検知性能, *分析化学*, 56, 355–362 (2007)
13. Y. Seto, M. Kanamori, K. Tsuge, *et. al.*, Sensing technology for chemical-warfare agents and its evaluation using authentic agents, *Sens. Actuat. B*, 108, 193–197 (2005)
14. Y. Seto, H. Maruko, H. Sekiguchi, *et. al.*, Development of on-site detection method for chemical and biological warfare agents, *J. Toxicol. Toxin Rev.*, 26, 299–312 (2007)
15. 松下浩二, 関口裕之, 瀬戸康雄, 携帯型表面弾性波センサーアレイ式化学剤検出器の性能, *分析化学*, 54, 83–88 (2005)
16. Y. Seto, On-site detection of chemical warfare agents, in *Handbook of the Toxicology of Chemical Warfare Agents*, 2nd ed., ed. by R. C. Gupta, Elsevier, Amsterdam, 2015, Chapter 60, p.897–914
17. Y. Seto, M. Kanamori-Kataoka, K. Tsuge, *et.al.*, Sensitive monitoring of volatile chemical warfare agents in air by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with counter-flow introduction, *Anal. Chem.*, 85, 2659–2666 (2013)
18. Y. Seto, H. Sekiguchi, H. Maruko, *et. al.*, Sensitive and comprehensive detection of chemical warfare agents in air by atmospheric pressure chemical ionization ion trap tandem mass spectrometry with counter-flow introduction, *Anal. Chem.*, 86, 4316–4326 (2014)
19. H. Nagashima, T. Kondo, Y. Seto, *et. al.*, On-site determination of volatile chemical warfare agents using field-portable gas chromatography-mass spectrometry instrument with micro-trap concentration. *J. Chromatogr. A*, 1406, 279–290 (2015)
20. S. Yamaguchi, R. Asada, Y. Seto, *et. al.*, Detection performance of ion mobility spectrometer

SABRE4000 toward chemical warfare agents, *Forensic Toxicol.*, 28, 84–95 (2010)

21. 關岡亮二, 高山康男, 瀬戸康雄, 他, 携帯型コロナ放電イオン化方式イオンモビリティースペクトロメーターの化学剤検知性能, *分析化学*, 56, 117–124 (2007)
22. T. Sato, S. Kishi, Y. Seto, *et. al.*, Ion mobility spectrometric analysis of vaporous chemical warfare agents by the portable instrument with corona discharge ionization ammonia dopant ambient temperature operation, *Anal. Chim. Acta*, 865, 38–52 (2015)
23. 瀬戸康雄, 井浦一光, 糸井輝雄, 他, 化学剤検知器 M90 の検知性能, *鑑識科学*, 9, 39–47 (2004)
24. 丸子恒, 関口浩, 瀬戸康雄, 他, 携帯型アスピレーション式イオンモビリティースペクトロメーターの化学剤検知性能, *分析化学*, 55, 191–197 (2006)
25. 岸慎太郎, 關岡亮二, 瀬戸康雄, 他, 携帯型 7 検知セル・アスピレーション式イオンモビリティースペクトロメーター装置の化学剤検知性能評価, *分析化学*, 59, 65–76 (2010)
26. A. Zalewska, W. Pawlowski, W. Tomaszewski, Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors, *Forensic Sci. Int.*, 226, 168–172 (2013)