

機関番号： 82401
 研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2008～2010
 課題番号： 20310100
 研究課題名(和文)
 化学剤の検知装置開発を前提とした実剤を用いたイオン化基礎技術の研究
 研究課題名(英文) Study of new ionization technique for development of detection device
 of chemical warfare agents
 研究代表者
 木寺 正憲 (KIDERA MASANORI)
 独立行政法人理化学研究所・イオン源開発チーム・仁科センター研究員
 研究者番号： 60360533

研究成果の概要(和文)

新しい方式による化学剤の検知装置の開発に向けて、イオン化部である ECR イオン源への化学剤の導入法の基礎研究を、擬剤(一部実剤)を用いて行い、導入ラインを加熱しておくなどの吸着を防ぐ対策を行った。また、剤によって吸着にかなりの差があることがわかった。吸着を防ぐ意味においても素早くイオン化室へと導くために真空排気ラインなどの工夫も必要であり、本装置に適した方式を考案した。現在得られている質量スペクトルの S/N 比から、吸着がない場合、おおよそ 100ppm の測定感度があると考えられる。

研究成果の概要(英文)

Aiming at the development of a detection device of an chemical warfare agents (CWA) by a new method, fundamental researches of an introduction method of air, including the chemical warfare agents, to the electron cyclotron resonance (ECR) ion source were performed with CWA and CWA stimulants. To prevent adsorption, the introduction gas line was heated, and it had been understood that there is a considerable difference in the adsorption depending on the kind of CWA. An exhaust line to a vacuum pumping to reduce adsorption that was suitable for the ion source was designed. From results of S/N ratio of mass spectra, this method and the device at present has sensitivity on the order of about 100 ppm in case of without the adsorption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2009年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：社会・安全システム科学・社会システム工学・安全システム

キーワード：化学剤、ECR イオン源、元素分析、質量分析

1. 研究開始当初の背景

地下鉄サリン事件からも知られるように、屋内型の公共施設（地下鉄、空港、ビル）などの大きな空間でかつ、多数の人が活動する場において、化学剤を使用された場合の被害は屋外などに比べ甚大なものになる。その対策は現代社会の保安において非常に重要なものと考えられるがしかし、広範囲かつ高感度で、リアルタイムに検知する常設型の汎用的なシステムは未だないのが実情である。また、検知の次に重要なのが、使用された化学剤の剤種に関する情報であり、被曝者の人命救済には化学剤の迅速な剤種同定が切望される。さらに被害の拡大抑制には曝露域をも即座に推定し、緊急避難誘導などを自動的に行うことも必要である。

一方、平成16年から18年にかけて、独立行政法人理化学研究所内での公募による戦略的展開研究事業（「ECR イオン源を利用した新しい極微量分析装置の開発とその応用」）に基づき、試料（気体、固体）中の微量元素分析、同位体分析を主な目的とした新しい分析装置の開発を行ってきた。この開発の結果から、気体中の微量元素分析において、予備実験段階ですでに100ppbの感度を有しており、この実験結果から、感度が10ppbレベルまでは問題なく達成されることは確実である。元々この種のイオン源はECRプラズマ中に取り込まれた全ての原子をイオン化することを得意としており、大気中の極微量粒子状物質モニタリングに利用可能かの模索は、しばらく前から行っていた。また、現在挙げられている有毒性化学剤の種類と組成を調べたところ、性質別に大きく4種類（神経ガス、びらん剤、窒息剤、血液剤）に分類されている化学剤は、元素レベルでの分類にそれぞれ特徴があることがわかった。とすれば、ECRイオン源中の高温高密度なECRプラズマにて化学剤分子を完全分解、イオン化し、特徴を有する元素を常時モニタリング分析を行うことにより、異常をリアルタイムに検知し、また測定された元素量と元素比から初動治療に役立つ剤種同定が可能であるなどの考えに至った。

これらの着想から当該研究室では、今年度から化学剤を分子のまま測定し識別するのではなく、一度原子レベルに分解してイオン化し、その中の特徴的な元素（もしくはスペクトルパターン）を測定することで化学剤の識別を行うと言った全く新しいこのアイデアにて、大気中の化学剤を常時モニタリングし、リアルタイムで検知する常設型で高感度なモニタリング装置の開発を計画している。

2. 研究の目的

人的および国益に多大な損害をもたらす化学剤（毒ガス）を用いたテロ行為に対して、連

続的な大気中の直接サンプリングが可能で、ガス性、揮発性、難揮発性のすべての化学剤を対象とした高感度でかつリアルタイムで検知する常設型モニタリング装置の実現に向けて、本提案課題はその装置における基礎的技術の確立を目指す。当該装置は、迅速な剤種同定と大気曝露域の推定も行い、有毒化学剤による被害の拡大を最小限に抑え、救急救命に有効な解毒法決定の迅速化に寄与できる簡易型迅速分析システムとなりえる。

当該装置の特徴は、常時直接サンプリングした大気中の全ての物質を、ECRイオン源にて原子レベルに分解、イオン化の後、6種類程度の元素を分析することにより、ppm～サブppmレベルでの迅速でリアルタイムの危険物検知することである。また測定対象元素の測定量と測定比から全種類を対象とした化学剤の剤種同定を行うことにより、初期治療法の選択に資する重要情報を与える常設可能な装置を実現する可能性をもつ。この装置の根幹である化学剤のイオン化において、未開発であるイオン源への試料の導入法を開発し、擬剤、実剤での性能評価を科学警察研究所の協力を得て行う。また、化学剤の化学的または物性的性質に関する研究は世界的に見ても極端に例が少なく、この基礎研究を通してそれらに関する新たな知見が増えることも期待できる。

3. 研究の方法

現在知られている化学剤のうち、有毒性（障害性）に属す剤種の特徴、組成式、吸入ヒト半数致死量等は様々であるが、その特性による分類によって神経ガス、窒息性ガス、びらん性ガス、血液性ガスの4種類に大別される。ECRイオン源は工夫次第で常用的に気体を直接プラズマ中に導入でき、イオン化することが可能である。そこで、大気を直接常時サンプリングしながら大気中の全ての成分を原子レベルに分解、イオン化し、その中から炭素（¹²C）、フッ素（¹⁹F）、リン（³¹P）、硫黄（³²S）、塩素（³⁵Cl）、砒素（⁷⁵As）の計6種類の元素の陽イオン（1価又はAsのみ2価）を分析、検出および解析しモニタリングする。これらの元素のうち炭素以外は通常において人が生活する場の大気中にはほとんどなく、検出されないか、モニタリングとして無視できるほどの極微量である。炭素はCN分子を検知することで可能と考えられる。この6種類の元素は化学剤の剤種それぞれに特徴的な元素であり、これらの元素と、検出により得られるスペクトルパターンの結果から剤種がおおよそ特定できることになる。化学剤が空中に散布された場合、大気に混ざり、サンプリングによりイオン源に導かれ、イオン化後検出される。このときの検出限界はおおよそ0.1～1ppm程度であると、現在研究で使用しているECRイオン源からの結果でおおよそ見積もられている。常時計測しているため、化学剤が使用されれば、これらの量に急激な変化が起り、リアルタイムに検出可能となる。

このアイデアによる装置の実現の為には化学剤

のイオン化に関する学術的な基礎研究を行う必要がある。具体的には ECR イオン源への微量化学剤を含む空気の導入法の開発や、それらのイオン化の最適化、検知および測定限界値などの基礎技術的な研究が中心となる。

4. 研究成果

初年度には化学剤（擬剤）の導入法において、難揮発性剤のための霧化プローブを用いた液体導入装置を完成させた。テスト実験としてイソプロピルアルコールに 1% のジクロロメタンを入れた溶液を噴霧し、高真空チャンバーへの導入を行い、また、プラズマにてイオン化し、質量スペクトルにて塩素の 1、2、3 および 4 価の増加を確認した。大気圧から高真空チャンバーへ導入する過程において差動排気部があるため、導入する剤の濃度調整は誤差が大きい、ほとんどの剤種（擬剤）に対してイオン化に関する学術的な研究が行える環境が整った。この装置によって強制的に気化（霧化）した化学物質中の元素分析が可能であることが分かった。

次に極微量の擬剤に対する本システムの検出感度測定のため、濃度調整された DFP、2CEES、クロロシアン、シアン化水素を通常のスローリークバルブを通して導入し、そのイオン化過程を観察した。このうち、DFP および 2CEES については、導入ラインにおける吸着が著しく、極微量の導入に対してはさらなる工夫が必要であることが分かった。また、クロロシアンおよびシアン化水素は大気だけの質量スペクトルとの差が現れた。

$2\mu\text{g mL}^{-1}$ の濃度の青酸ガスを測定したときの質量スペクトルが図 1 に示されている。スペクトルは対象の剤を導入する前の空気のデータと共に画かれている CN 分子は 3 重結合なので、多くの結合切断エネルギーが必要とされるが、ECR プラズマ中の電子のエネルギーは高周波電力によって制御可能なので、

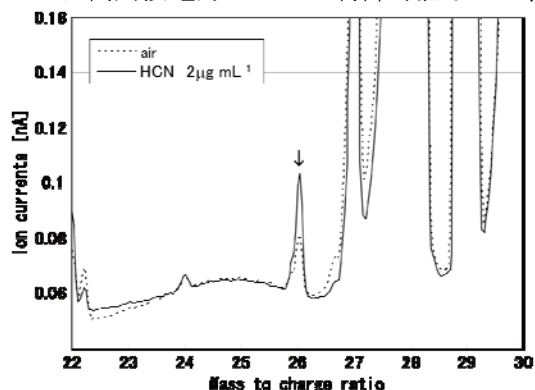


図 1. 青酸ガスを測定した時の CN 分子の質量スペクトル

CN 結合を開裂させずにソフトイオン化することが可能である。よって CN 結合を持つ化学剤は $M/q=26$ をモニタリングすることで検知可能である。この CN 分子を測定すること

による検知は世界初の方法である。また、リンと硫黄の元素をもつ幾つかの化合物を擬剤としてテストしたが、塩素や CN のときほど感度よく測定されなかった。これらは用いた化学物質の化学物性的性質による試料導入過程での問題である可能性が大きいことが分かった。導入系統に更なる工夫が必要であると考えられる。

液体導入装置や擬剤（一部実剤）による実験後、これ以上の実剤による実験は理研においては困難であることから、急遽、科警研へ持ち込み、実験を行うことができる小型 ECRIS-MS の開発を行うこととなった。小型 ECR イオン源用永久磁石の設計、およびフライトチャンバーの設計、製作を行った。また、ECR プラズマ生成に用いる高周波電源も仕様決定し購入した。また、検出部は市販の小型の四重極質量分析装置のイオン化部を取り除き、ECR イオン源からのイオンの入射エネルギーを調節して分析部に入射し測定することとした。このようにして完成した装置（仮に miniECRIS-MS と呼ぶ）は小型 ECR イオン源と小型四重極質量分析計を組み合わせた装置としては他に類を見ないものであり、新しい卓上サイズの元素分析装置として期待されることとなった。これらの組み合わせによる質量分析装置はほとんど例がなく、小型 ECR イオン源の運転パラメータサーチだけでも大きな成果となった。

約 100L サイズの容積に収まる miniECRIS-MS は今後この装置の他分野への利用、例えば大気中危険浮遊粒子の高速識別や、血液などの生体試料中の金属元素分析など、各分野への応用が期待できる。

まとめとして、大気を直接吸引し質量分析する装置として、吸着の激しい物質が多い化学剤に対する導入部への対処は重要である。吸着がしにくいテフロンなど材質選択への考察、および、ラインを加熱しておくなどの物性的に吸着を防ぐなど、剤に合わせた詳細な研究はこれからも必要であると感じた。また、素早くイオン化室へと導くために真空排気ラインなどの工夫も必要であり、それらの試作も行い、本装置に適した方式を考案したが、よりよい改造の余地もあると思われる。ECR イオン源はイオン化室を高真空に保つ必要があるため、大気圧から高真空部への導入の工夫が必要で、かつ、小型化において真空排気的能力不足が見られたので、測定感度を上げるためにはかなりの対処が必要であった。現在得られている質量スペクトルの S/N 比から、吸着がない場合、おおよそ 100ppm の測定感度があると考えられる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① Msanori KIDERA, Yasuo Seto, Kazuya Takahashi, Shuichi Enomoto, Shintaro Kishi, Mika Makita, Tsuyoshi Nagamatsu, Tatsuhiko Tanaka, Masayoshi Toda, “New method for comprehensi

ve detection of chemical warfare agents using an electron-cyclotron-resonance ion-source mass spectrometer”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, A78(2011) 1215-1219 (査読有り)

[学会発表] (計5件)

① Yasuo Seto, Takeshi Ohmori, Mieko Kanamori-Kataoka, Kouichiro Tsuge, Isaac Ohsawa, Takafumi Sato, Nobuo Nakano, Hiroaki Matsuura, Akihiko Okumura, Susumu Watanabe, Isao Taniguchi, Katsuhiko Nishiyama, Masanori Kidera, Kazuya Takahashi, “Development of On-site Detection System for Chemical Warfare Agents using Japanese Novel Technologies”, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011/5/26, Kyoto, JAPAN

② Kazuya TAKAHASHI, M. Kidera, M. Toda, M. Makita, Y. Mitsubori, T. Tanaka, “Development of the mass spectrometer equipped with ECRIS and its application to the isotopic analyses”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/17, Honolulu, Hawaii, USA

③ Y. Seto; T. Ohmori; M. Kanamori-Kataoka; K. Tsuge; I. Ohsawa; S. Kishi; Y. Urushibata; K. Sato; A. Komano; K. Kawahara; H. Uzawa; H. Kato; T. Nagatsuka; K. Saida; K. Takeuchi; N. Negishi; T. Hirakawa; N. Mera; Y. Nishida; H. Dohi; M. Furuno; Y. Takei; S. Ota; H. Ichinose; M. Kugishima; M. Nishi; Y. Matsumoto, “Comprehensive on-site decontamination technologies for chemical and biological warfare agents based on molecular recognition adsorption and photocatalytic”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010/12/15, Honolulu, Hawaii, USA

④ Masanori KIDERA, Kazuya TAKAHASHI, Yasuo SETO, Shintaro KISHI, Shuuichi ENO MOTO, Tsuyoshi NAGAMATSU, Tatsuhiko TANAKA, “STUDY OF POTENTIAL APPLICATION OF COMPACT ECRIS TO ANALYTICAL SYSTEM”, The 19th International Workshop on ECR Ion Sources, 2010/8/23, LPSC Grenoble, France

⑤ Yasuo Seto, “On-site detection of

chemical warfare agents by mass spectrometry and ion mobility spectrometry”, 57th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 2009/6/2, Philadelphia, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木寺 正憲 (KIDERA MASANORI)

独立行政法人理化学研究所・イオン源開発チーム・仁科センター研究員

60360533

(2) 研究分担者

高橋 和也 (TAKAHASHI KAZUYA)

独立行政法人理化学研究所・RI 応用チーム・専任研究員

70221356

榎本 秀一 (ENOMOTO SHUICHI)

岡山大学大学院・医歯薬学総合研究科・教授

10271553

瀬戸 康雄 (SETO YASUO)

科学警察研究所・法科学第三部・部付主任研究官

10154668

(3) 連携研究者