アナリティカルレポート

携帯型コロナ放電イオン化方式イオンモビリティ スペクトロメーターの化学剤検知性能

岡岡 亮二^{1,3}, 高山 康男^{1,3}, 瀬戸 康雄^{®1}, 浦崎友貴緒², 新澤 仁²

1 緒 言

化学剤（化学兵器用剤, chemical warfare agent）は、即効性で、微量で殺傷性、無能力性を示し¹⁾²⁾、神経ガス、びらん剤、窒息剤、血液剤、くしゃみ剤、催涙剤等に分類される³⁾。1992年に化学兵器の開発、生産、貯蔵及び使用の禁止並びに廃棄に関する条約が国連総会で採択され⁴⁾、1995年に我が国で化学兵器の禁止及び特定物質の規制等に関する法律（化学兵器禁止法）が成立し、1997年に化学兵器禁止条約が発効した⁵⁾。化学剤は従来は戦争遂行に用いられたが、1994年の松本、1995年の東京地下鉄サリン事件⁶⁾⁷⁾、2001年の米国航空機同時多発テロ以降の郵便物炭疽菌事件が発生し、生物剤、化学剤等の大量殺傷型兵器を用いたテロの脅威は顕在化している。化学剤テロ事件の危機管理対応として³⁾、被害者救命、初動捜査の必要上一刻も早い原因物質の特定が要求される。また、テロ現場における初動措置隊の個人防護的観点から、現場検知が最重要となる。現在、軍用仕様の化学剤検知資機材が市販化されているが⁸⁾、実際にテロの現場で性能を発揮するか否かは保証はない。著者らはこれまでに、実剤又は擬剤を用いて市販の生物・化学剤検知資機材の性能を検証してきた^{9)~17)}。要求される現場化学剤検知器の性能として、携帯性、簡便性、検知迅速性、検出感度、選択性、耐久性等が要求されるが⁸⁾、感度が足りない、誤判定がある、警報応答が遅い、警報後の復帰が遅い等の性能上の問題点が指摘される。本論文では、市販のイオンモビリティスペクトロメーター（IMS）検知器¹⁸⁾のひとつであり各国の防衛機関や初動措置隊に採用されている LCD 3.2E について、化学剤に対する検知性能を検証したので報告する。

2 材料及び方法

2.1 装 置

英国 Smiths Detection 製¹⁹⁾の lightweight chemical detector {LCD, version 3.2 Enhanced (3.2E)} は、高さ

約 18 cm、幅約 11.5 cm、厚さ約 4.5 cm、本体重量約 545 g（電池、シーブパック込み）、単三型（AA タイプ）乾電池（4 個、バッテリーカセットに挿入）駆動の携帯型化学剤検知器である（Fig. 1）。上面のレインキャップを反時計回りにひねり、ポインターを“OFF”のロック位置からマーク部分に合わせると（電源オン）、パネル上のすべてのアイコンが瞬間に点灯して短い音が鳴る。続いてウォームアップモード {上面（top display）及び前面（front display）パネル黄色砂時計マーク（hourglass icon）点滅} になり、自己診断で正常作動可能になれば（おおむね 1 分程度）、検知モード {上面パネル黄色チェックマーク（tick icon）点滅} になり、レインキャップ開口部から外部空気の連続的な吸引（1.5 L/min）が開始する。検知モードは 2 種類あり、化学剤を検知する場合は前面パネルの CW icon が点灯する。側面のコントロールボタンを押し続けると、CW icon が消灯し、代わって TIC icon が点灯し、毒性工業化学物質（TIC）を検知する。本実験では、化学剤検知モードを検討した。空気試料を吸引し、本体内部のコロナ放電部分で吸引成分はイオン化を受け、IMS の原理で吸引成分由来イオンを分離、検出する。吸引ガスはレインキャップ開口部吸引口の反対側から排出される。

Fig. 1 The picture of LCD-3.2E

¹ 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

² 株式会社山田洋行: 106-6040 東京都港区六本木 1-6-1

³ 現在所属 警視庁: 100-8929 東京都千代田区霞が関 2-1-1

化学剤として認識されると警報が表示され、LED の点滅と警告音が発せられる。パネル上で、化学剤の種別〔上面及び前面パネル赤色 G マーク (G icon) 点滅: 神経ガス, 赤色 H マーク (H icon) 点滅: びらん剤, 血液剤, 窒息剤〕を表示する。併せて、前面パネルに濃度レベル表示 (hazard level: 6 個の円形バーグラフ) が表れる。警報表示後、残留化学剤の汚染度が低下すれば、検知モードに復帰する。LCD 3.2E は、本体底部にシーブパックを装着し、吸引空気を浄化し、IMS セルに浄化空気を送る。装置の異常、環境異常 ($-30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 以外, 湿度 $8 \sim 100\%$ 以外, 気圧 $750 \sim 1050 \text{ mb}$ 以外), シーブパックの劣化によって、ウォームアップモードから検知モードに移らなくなる。

2・2 試薬

サリン (*O*-isopropyl methylphosphonofluoridate, GB), ソマン (*O*-pinacolyl methylphosphonofluoridate, GD), タブン (*O*-ethyl *N,N*-dimethyl phosphoramidocyanidate, GA), マスタードガス [bis(2-chloroethyl)sulfide, HD] 及びルイサイト 1 (2-chlorovinyl dichloroarsine, L1) は、オランダ TNO Prins Maurits Laboratory より輸入した。6 品の純度は 98% 以上 (TNO 保証) であった。クロルピクリン (PS) は、三井化学製燻蒸剤 (東京) を用いた。その他の試薬は、市販の特級品、又は残留農薬、ポリ塩化ビフェニル (PCB) 試験用有機溶媒を用いた。

2・3 ガスの調製

既知濃度の化学剤 (GB, GD, GA, HD, L1, PS) の *n*-ヘキサン溶液 $5 \mu\text{L}$ を GL サイエンス製 500 mL 容セミニードルバルブ付き気体採取容器 (500 mL ガス採取管) に取り、密封してドライヤーで 1 分加熱し、気化ガスを調製した。

既知濃度の青酸カリウム水溶液 (1 mL 以内) をシャーレに取り、 10 L 容パイレックスガラス容器に入れ、青酸に対してモル量以上の 10% 硫酸 (水素イオンとして約 2 M) 水溶液をシャーレに加え、素早くふたをし、密閉にして、青酸 (AC) ガスを調製した。同様に、既知濃度の青酸カリウム水溶液をシャーレに取り 10 L 容器に入れ、青酸に対して 1.2 モル量以上の 0.2 M クロラミン T 水溶液を加え、素早くふたをして塩化シアン (CK) ガスを調製した。

化学剤の擬剤及び有機溶剤はその $1 \mu\text{L}$ を 500 mL ガス採取管に取り、密封してドライヤーで 1 分加熱し蒸発させ、気化ガスを調製した。希釈濃度ガスは、対象試薬の *n*-ヘキサン溶液 $5 \mu\text{L}$ を 500 mL ガス採取管に取り、密封してドライヤーで 1 分加熱し蒸発させ、気化ガスを調製した。

2・4 検知実験

化学剤の検知実験は、LCD 3.2E 本体を検知モードで待機させ、化学剤気化ガス入りの 500 mL ガス採取管の片方の口を LCD 3.2E 本体の吸入口に近づけ、もう一方の口からシリコンチューブで連結したガラス注射筒 (100 mL 容) で連続的に押し出し (約 $500 \text{ mL}/\text{min}$)、気化ガスを LCD 3.2E 吸入口に噴射した。警報が表示されると、気化ガスの噴射を停止した。気化ガス噴射時間は最長 1.5 分とした。

AC ガス、CK ガスの検知実験は、気化ガス入り 10 L 容器からガラス注射筒 (100 mL 容) でガスを吸引して、素早く LCD 3.2E 注入口に吸引ガスを約 $500 \text{ mL}/\text{min}$ で噴射する操作を繰り返し、警報が表示されると、気化ガスの噴射を停止した。気化ガス噴射時間は最長 1.5 分とした。

市販タバコ (MILD SEVEN ORIGINAL 10, 内容表示: タール 10 mg , ニコチン 0.8 mg) に火をつけふかし、煙を発生させ、LCD 3.2E 本体に吸引させた。また、タバコを吸い、口から煙を吐き出し、LCD 3.2E 本体に突きつけた。タバコ煙中の AC の定量は、ドイツ Draeger 製ガス検知管「Hydrocyanic acid」を用いて行った。

2・5 特定物質使用に関する注意

化学剤は猛毒であり、化学兵器禁止法⁵⁾に従い経済産業大臣より認可を受け、スクラバー式ドラフトチャンパー内で、防護マスク、服、手袋を装着して実験を行った。

3 結果

3・1 化学剤に対する検知結果

n-ヘキサンは、LCD 3.2E によっては陽性を示さなかった。神経ガス、びらん剤、PS は *n*-ヘキサンに溶解させその希釈溶液を気化させ、検知に供した。化学剤の気化ガスを LCD 3.2E に吸引させた場合の検知結果を Table 1 に示す。神経ガスである GB の気化ガスは、 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ の濃度において 4 秒の吸引で警報率 100% で“G”の警報が表示され、hazard level は 4 であった。GB 濃度が低下するにつれて警報率は低下し、 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ の濃度において警報が表れなかった。GD 及び GA の気化ガスは、 $0.15 \text{ mg}/\text{m}^3$, $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ の濃度において“G”の警報 (hazard level: 4) が警報率 100% で表示された。GA の低濃度検知の場合を除き、警報を発した後、数秒以内で解除された。神経ガスの濃度が高くなるにつれて、警報が表れるまでの時間は短くなり、表示 hazard level が上がる傾向が認められた。また、神経ガス濃度が高い場合は、警報後の復帰までの時間は長くなった。

びらん剤である HD の気化ガスは、 $12 \text{ mg}/\text{m}^3$ の濃度において 2 秒の吸引で“H”の警報が警報率 100% で表示され、hazard level は 4 であった。HD 濃度が低下するにつ

Table 1 Detection of chemical warfare agents by LCD-3.2E

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial	Response time/s	Recovery time/s	Alarm	
					Class	Hazard level
GB	0.1	0/4				
	0.15	2/3	4~5	2~3	G	3~4
	0.2	3/3	4	3~4	G	4
	0.4	1/1	5	3	G	4
	1.0	3/3	3~4	3~4	G	4
	20	1/1	2	25	G	6
GD	0.05	0/3				
	0.1	2/4	20	80	G	4
	0.15	3/3	5~8	4	G	4
	0.2	4/4	5~14	3	G	4
	0.4	1/1	5	3	G	4
	1.0	1/1	4	3	G	4
GA	20	1/1	1	90	G	6
	0.2	0/3				
	0.25	2/3	10~30	3	G	3~4
	0.3	3/3	4~30	3	G	4
	0.4	3/3	3~16	3	G	4
	0.6	3/3	6~20	3	G	4
HD	1.0	1/1	1	3	G	4
	20	1/1	1	20	G	6
	6.0	0/3				
	9.0	2/3	2~5	3	H	3
	12	3/3	2	3	H	4
	24	3/3	2	3~4	H	4
L1	120	1/1	3	8	H	6
	1.9	0/3				
	2.85	1/3	5	2	H	3
	3.8	2/4	5	2	H	3
	5.7	3/3	4	2	H	3
	7.6	3/3	2~3	2~3	H	3~4
AC	19	1/1	3	3	H	6
	95	1/1	2	16	H	4
	190	1/1	2	24	H	6
	10	0/3				
	12.5	1/4	5	3	H	6
	15	3/3	4~5	3	H	6
CK ^{a)}	20	3/3	5	3	H	6
	50	3/3	3~4	3	H	6
	100	3/3	3~4	3~4	H	6
	400	0/2				
	500	1/2	14	4	H	6
	600	0/1				
CK ^{b)}	1000	0/3				
	2000	3/3	2~6	4	H	5~6
	300	0/5				
	400	1/5	12	4	H	6
	500	3/3	5~6	4	H	6
	1000	3/3	7~10	4	H	6
PS	2000	3/3	2~4	4	H	6
	8.0	0/2				
	12.8	2/2	6~7	4	H	6
	16	2/2	3~4	4~5	H	6
	32	2/2	2~3	4~5	H	6
	320	2/2	1~2	4	H	6
	3200	3/3	2	5~6	H	6

a) The experiments were performed using the detector equipped with a Sieve Pack which had been used for more than one month.

b) The experiments were performed using the detector equipped with newly replaced Sieve Pack.

Table 2 Detection of chemical warfare agent simulant vapors by LDC-3.2E

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial	Response time/s	Recovery time/s	Alarm	
					Class	Hazard level
Dimethylmethylphosphonate	2320	0/4				
Trimethylphosphate	122	0/2				
	244	2/2	3	4	G	6
	2440	3/3	4~6	4	G	6
Triethylphosphate	86	0/2				
	107	2/2	4~5	4	G	6
	2140	2/2	20~24	420~780	G	6
2-chloroethylethylsulfide	2140	0/4				
1,4-thioxane	1670	0/2				
	2230	3/3	24~32	3	G	4
2-mercaptoethanol	222	0/2				
	1110	2/2	3~4	4	H	4
	2220	3/3	2~3	4~5	H	4

れて警報率は低下し、6 mg/m³ の濃度において警報が表れなかった。L1 の気化ガスは、5.7 mg/m³ の濃度において4秒の吸引で“H”の警報が警報率100%で表示され、hazard levelは3~4であった。L1濃度が低下するにつれて警報率は低下し、1.9 mg/m³ の濃度において警報が表れなかった。警報を発した後、数秒以内で解除された。びらん剤の濃度が高くなるにつれて、表示 hazard levelが上がり、警報後の復帰までの時間は長くなる傾向が認められた。

血液剤であるACガスは、15 mg/m³ の濃度において4~5秒の吸引で“H”の警報が警報率100%で表示され、hazard levelは6であった。AC濃度が低下するにつれて警報率は低下し、10 mg/m³ の濃度において警報が表れなかった。CKガスは、シーブパックを取り替えたばかりの試験においては、500 mg/m³ の濃度において5~6秒の吸引で“H”の警報が警報率100%で表示され、hazard levelは6であった。CK濃度が低下するにつれて警報率は低下し、300 mg/m³ の濃度においては警報が表れなかった。しかし、シーブパックを一か月以上使用した状態での試験においては、“H”の警報を示すCK濃度は2000 mg/m³であった。なお、他の剤に関する検知実験においては、シーブパックの使用期間に依存した陽性率の変化は特に認められなかった。

窒息剤であるPSの気化ガスは、12.8 mg/m³ の濃度において6~7秒の吸引で“H”の警報が警報率100%で表示され、hazard levelは6であった。8 mg/m³ の濃度において警報が表れなかった。警報を発した後、数秒以内で解除された。

3・2 化学剤擬剤の検知実験

擬剤の気化ガスをLCD 3.2Eに吸引させた場合の検知結果をTable 2に示す。神経ガスの擬剤 dimethylmethylphos-

phonateは警報を示さなかったが、trimethylphosphate (TMPO) 及び triethylphosphate (TEPO) は高濃度の場合“G”の警報が表示された。TMPOは数秒の吸引で警報が表れ、数秒以内で警報が解除されたが、TEPOは数十秒の吸引で警報が表れ、警報が解除されるまでに数~十数分を要した。両者ともに低濃度で警報は表れず、検知感度は100 mg/m³ 前後であった。HDの擬剤 2-chloroethylethylsulfideは警報を示さなかったが、HDの分解副産物である1,4-thioxaneは高濃度では数十秒の吸引で“G”の警報が表示され、3秒後に警報は解除された。硫黄化合物 2-mercaptoethanolは、高濃度で数秒以内の吸引で“H”の警報が表示され、数秒後に警報は解除された。両者共に低濃度では警報は表れず、検知感度は1000 mg/m³ 前後であった。

3・3 有機溶媒の検知結果

有機溶媒の気化ガスをLCD 3.2Eに吸引させた場合の検知結果をTable 3に示す。検討した有機溶媒はおおむね警報を示さなかったが、例外として *n*-プロピルアルコール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルホルムアミドは高濃度で“G”の警報が表示され、ジエチルエーテル、酢酸は高濃度で“H”の警報が表示された。ホルムアルデヒドは、試験ごとに“G”及び“H”の警報が表示された。偽陽性を示した有機溶媒は、おおむね低濃度(500 mg/m³ 以下)で警報は表れなかったが、ホルムアルデヒド及びトリエチルアミンの検知感度はおおむね100 mg/m³ であり、ジエチルアミン及び *N,N*-ジメチルホルムアミドはおおむね10 mg/m³ であった。残留農薬、PCB試験用の高純度のアセトンは、高濃度でも陰性であったが、特級試薬は高濃度(13000 mg/m³ 前後)において“H”の警報が表示された。

Table 3 Detection of organic solvents by LCD-3.2E

Agent	Concentration/ mg m ⁻³	Alarm/trial	Response time/s	Recovery time/s	Alarm	
					Class	Hazard level
<i>n</i> -pentane	1260	0/3				
<i>n</i> -hexane ^{a)}	1320	0/3				
	6600	0/3				
Cyclohexane	1550	0/3				
2-methylbutane	1730	0/3				
<i>n</i> -heptane	1360	0/3				
Toluene	1730	0/3				
Benzene	1750	0/3				
Xylene	1760	0/3				
Methanol ^{a)}	1580	0/3				
	7900	0/3				
Ethanol	1570	0/3				
<i>n</i> -propyl alcohol ^{a)}	1440	0/2				
	1600	4/4	3~5	4	G	4
2-propylalcohol ^{a)}	1570	0/3				
<i>n</i> -butanol	1620	0/3				
Isobutylalcohol	1620	0/3				
Diethylether ^{a)}	710	0/2				
	1420	3/3	5~7	3	H	4
1,4-dioxane	2060	0/3				
Tetrahydrofuran	1780	0/3				
Acetone ^{a)}	1580	0/3				
	15800	0/2				
Acetone	1580	0/3				
	9450	0/3				
	11100	1/2	7	3	H	3
	12600	2/2	6~10	4	H	4
	15800	2/2	6~7	4	H	4
Formaldehyde ^{b)}	35	0/2				
	175	2/2	7~10	3~4	G	2
	350	3/3	3	3~4	G, H	4~6
Acetaldehyde ^{c)}		0/3				
Ethylacetate ^{a)}	1800	0/3				
Dichloromethane ^{a)}	2660	0/3				
Chloroform ^{a)}	2960	0/3				
Acetonitrile	1560	0/3				
Acetic acid ^{b)}	1100	0/2				
	1580	2/2	5~8	4	H	6
	2100	3/3	3~4	4	H	6
HCl ^{b)}	720	0/3				
Ammonia ^{b)}	500	0/3				
Diethylamine ^{d)}	7	0/2				
	14	1/2	9	4	G	3
	28	2/2	6~7	4	G	4
	70	2/2	3~4	4	G	4
	1400	3/3	2	4~5	G	5~6
Triethylamine ^{d)}	73	0/2				
	145	2/2	6~7	4	G	3
	218	2/2	5~6	4	G	4
	363	2/2	5~6	4	G	3~4
	725	2/2	7~8	4	G	4~5
	1450	3/3	2~3	4~5	G	5~6
<i>N,N</i> -dimethylformamide ^{d)}	1.9	0/2				
	3.8	2/2	5~8	4	G	4~5
	9.4	2/2	4	4	G	5
	19	2/2	2~3	8	G	4
	95	2/2	3~4	12~16	G	6
	1890	3/3	2	12~36	G	6
Pyridine	1960	0/3				
Aniline	2040	0/3				
<i>N,N</i> -diethylaniline	1860	0/3				

a) Reagent grade solvents for analysis of residual agricultural chemicals and polychlorinated biphenyls were used. b) These reagents are dissolved in water. For the experiments using the low concentrations of solvents the original reagent solution were dissolved with distilled water and the detection experiments were examined. c) Vapor of acetaldehyde liquid was examined for the detection experiment. d) For the experiments using the low concentrations of the solvents the reagent were dissolved with methanol and examined for the detection experiment.

3・4 タバコ煙の検知実験

タバコ煙（副流煙）を LCD 3.2E に吸引させた場合、2～3 秒で“G”の警報が表示され、hazard level は 4 であり、警報を発した後、4 秒で解除された。タバコ煙（吐出煙）を LCD 3.2E に吹き付けた場合、警報率 2/3 で 4 秒後“G”及び“H”の警報が、また警報率 1/3 で 4 秒後“G”の警報がそして 20 秒後“H”の警報が表示された。hazard level は 4 であり、警報を発した後、4 秒で警報が解除された。ガス検知管を用いてタバコ煙中の AC 濃度を測定したところ、副流煙は約 5 ppm、吐出煙は 1～2 ppm であった。

4 考 察

IMS は、化学剤検知器として最もはん用的に用いられている資機材である¹⁸⁾。IMS 検知の原理は、大気を吸引して大気圧下で β 線源等によりイオン化し特徴的な複数の複合イオンを形成し、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、電荷がかかったドリフト領域（おおむね 200 V/cm）をイオンの大きさに応じたイオン移動度（ion mobility, 数 msec）で移動しファラデーイオンプレート到着までの時間、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^{20)～22)}。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ある。装置は小型化が可能であり、携帯でしかも衝撃にある程度耐えられ、化学兵器の中では最も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²³⁾。著者らは、欧州で広く採用されている Environics OY 製のアスピレーション式 IMS 装置に関して実剤を用いた性能評価を行っている¹⁰⁾¹³⁾。最近は、放射線源の使用規制を避けて非放射線方式の装置が開発・製造されている²⁴⁾。LCD 3.2E はコロナ放電をイオン化に採用し、正負イオンを各々検知する 2 種の IMS セルを有し、主に正極性のセルで神経ガスを、負極性のセルでびらん剤、窒息剤、血液剤を測定する。シーブパックで浄化した空気を IMS セルに送っているが、アンモニアガスが微量含まれ、ドーパント分子として化学剤識別能が向上している。

本論文では、表面弾性波（SAW）型検知器 JCAD¹⁶⁾や IMS 型検知器 ChemPro100 の性能評価¹³⁾で行った化学剤ガスの調製方法である、化学剤の *n*-ヘキサン溶液の 500 mL ガス採取管内での気化操作を用いた。*n*-ヘキサンは、LCD 3.2E に対しては反応を示さなかった（Table 3）、*n*-ヘキサンを希釈用溶媒に用いた。*n*-ヘキサンに溶けない試薬は、水又はメタノールを希釈用溶媒とした。化学剤気化ガスを LCD 3.2E の吸引口に噴射する実験評価系を採用しているので、一定濃度の化学剤含有ガスが検知器に吸引されない。また、LCD 3.2E の吸引速度は 1.5 L/min であ

るのに対して、化学剤ガス噴射速度は 0.5 L/min と低い。更に、噴射するガス中化学剤濃度は徐々に低下し、実験で試みたガス中化学剤の実際の濃度は設定値よりは低いという限界がある。しかし、検知結果は再現性の高いものであったので（Table 1, 2）、本実験結果は概略的な検知性能と見なすことができる。

化学剤の現場検知器には、検知感度、応答性、正確性、操作性、警報後復帰性が要求される²⁵⁾²⁶⁾。応答性に関しては、吸着型検知器である SAW 検知器の JCAD¹³⁾や他の IMS である M90 や ChemPro100 は検知器の材質の表面（流路等）への吸着による警報後の復帰時間の長さが問題であった。LCD 3.2E は吸引大気の一部をシーブパックで浄化し、浄化空気を検知部に送る機構であり、おおむね警報後の復帰時間は短いという長所が認められた。

LCD 3.2E の検知感度に関しては、化学剤の吸入毒性値である 1 分間吸入半数致死濃度¹⁾²⁾を指標にして、得られた検知限界値を評価できる。GB, GD, GA, HD, L1, AC, CK 並びに PS の値は 70～100 mg/m³, 70～100 mg/m³, 200～400 mg/m³, 1500 mg/m³, 1200～1500 mg/m³, 2000～4500 mg/m³, 11000 mg/m³, 2000 mg/m³であり、その 1/100 の濃度で検知することが求められる³⁾²⁵⁾²⁶⁾。Table 1 に示されるように、神経ガスの GB, GD, GA, びらん剤の HD, L1 はおおむね上記の検知感度要求を満たしていた。特に、血液剤の AC の検出感度は 15 mg/m³であり、アスピレーション式 IMS 検知器が AC に対して検知性を示さない点と比較して¹⁰⁾¹⁶⁾検知感度は良好である。しかし、血液剤の CK の検知感度は低く、上記の検知感度要求を満たさなかった。IMS 検知器に特有の、低分子化合物に対する IMS 識別の困難さ、イオン化の低さが原因と思われる。

LCD 3.2E の検知の正確度に関しては、一般的なイオンモビリティースペクトルのピーク分解能の低さから判断して偽陽性反応が起こることが予想される。実験の結果、他の IMS 検知器¹⁰⁾¹⁶⁾の偽陽性反応のパターンとは異なるが、リン酸化合物やチオエーテル化合物が警報を示した。同様に高濃度の有機溶剤に関しては、検討した化合物の中の約 20% に対して偽陽性を示した。特に、偽陽性を示す化合物の中では、100 mg/m³程度で“G”警報を示すものが認められた。しかし、100 mg/m³程度で“H”警報を示す化合物はなかった。アセトンのように、溶媒に含有される不純物が偽陽性を示す場合もあり、未知物質に対する応答性には注意を要する。

タバコの煙に対しては、吐出煙では“G”警報が、副流煙では“G”及び“H”警報が表れた。タバコ煙は一酸化炭素、AC、ニコチン等のアミン、芳香族炭化水素等の混合物であり、煙中の測定 AC 濃度からは“H”警報を説明できず、また LCD 3.2E がどの成分（又は複合として）を

検知したかは現時点では不明である。テロ現場においては、有機溶剤の蒸気やタバコ煙は高濃度存在することも十分予想されるものであり、偽陽性反応に十分注意を要する。

現場検知器の多くは充電式バッテリーを採用しており、バッテリー不具合等問題があるが、LCD 3.2E は単三電池駆動であり信頼性が高い。操作はレインキャップや側面ボタンを押すだけである。消耗品として、浄化空気を IMS セルに送るシーブパックが必要である。使用時間とともに CK の検知感度が低下した (Table 1) が、これはシーブパックの劣化が原因と思われる。頻繁に交換することが望ましい。

LCD 3.2E は、神経ガスに対して“G”と表示し、びらん剤、血液剤、窒息剤に対して“H”と表示するが、後者の識別は不可能である。3 種類以上の識別を示す他の IMS 検知器の M90, ChemPro100, SAW 検知器の JCAD と比較して識別種類は 2 個であり劣るものである。IMS 検知器の識別能、検知感度、要求される検知感度を考慮してメーカーは開発したものと推察されるが、ガス性の血液剤、窒息剤と、揮発性のびらん剤を識別する検知プログラムを開発することが望ましい。

LCD 3.2E の検知感度、応答性、正確度、操作性、警報後復帰性の検証結果をかんがみれば、ホットゾーン等の危険地域での初動の化学剤現場検知に有効であると結論される。

文 献

- 1) C. E. Stewart, J. B. Sullivan, Jr.: “*Hazardous Materials Toxicology - Clinical Principles of Environmental Health*”, Edited by J. B. Sullivan, Jr., G. R. Krieger, p. 986 (1992), (Williams & Wilkins, Baltimore).
- 2) S. M. Somani (ed.): “*Chemical warfare agents*”, (1992), (Academic Press, San Diego).
- 3) 生物化学テロ災害対処研究会: “必携 生物化学テロ対処ハンドブック”, (2003), (診断と治療社).
- 4) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons: Chemical weapon convention. < <http://www.opcw.org/> >, 29 July, 2005.
- 5) 経済産業省: 化学兵器禁止法の概要, < http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/cwc/200kokunai/202horitu_gaiyo.htm >, 9 April, 2003.
- 6) 警察庁: 警察白書, 平成 7 年, 8 年.
- 7) Y. Seto, N. Tsunoda, M. Kataoka, K. Tsuge, T. Nagano: “*Natural and selected Synthetic Toxins - Biological Implications*”, Edited by A. T. Tu, W. Gaffield, p. 318 (2000), (American Chemical Society, Washington, DC.).
- 8) J. P. Fitch, E. Raber, D. R. Imbro: *Science*, **302**, 1350 (2003).
- 9) 糸井輝雄, 片岡美江子, 瀬戸康雄, 川原一芳, 飯島潤一: 鑑識科学, **9**, 9 (2004).
- 10) 瀬戸康雄, 井浦一光, 糸井輝雄, 柘浩一郎, 片岡美江子: 鑑識科学, **9**, 39 (2004).
- 11) K. Iura, K. Tsuge, Y. Seto, A. Sato: *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **22**, 13 (2004).
- 12) Y. Fujinami, M. Kataoka, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Tsuge, Y. Seto: *J. Health Sci.*, **50**, 126 (2004).
- 13) 松下浩二, 関口裕之, 瀬戸康雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 83 (2005).
- 14) K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, Y. Seto, A. Sato: *Jpn. J. Forensic Toxicol.*, **23**, 18 (2005).
- 15) Y. Seto, M. Kanamori-Kataoka, K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Iura, Y. Sano, S. Yamashiro: *Sens. Actuat. B*, **108**, 193 (2005).
- 16) 丸子 恒, 関口 浩, 瀬戸康雄, 佐藤晃詳: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 191 (2006).
- 17) H. Sekiguchi, K. Matsushita, S. Yamashiro, Y. Sano, Y. Seto, T. Okuda, A. Sato: *Forensic Toxicol.*, **24**, 17 (2006).
- 18) G. A. Iccaman, J. A. Stone: *Anal. Chem.*, **76**, 390A (2004).
- 19) Smiths Detection: LCD - Lightweight chemical detector, < <http://trace.smithdetection.com/products/Default.asp?Product=19§ion=Facilities> >, September 6, 2006.
- 20) F. W. Karasek: *Anal. Chem.*, **46**, 710A (1974).
- 21) R. H. St. Louis, H. H. Hill, Jr.: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **21**, 321 (1990).
- 22) H. H. Hill, Jr., W. F. Siems, R. H. St. Louis: *Anal. Chem.*, **62**, 1201A (1990).
- 23) R. Fannay (ed.): “*Jane's Chem-Bio Handbook*”, 2nd ed., Ch. 8.1, (Jane's Information Group, Surrey), (2003).
- 24) K. Cottingham: *Anal. Chem.*, **75**, 435A (2003).
- 25) 瀬戸康雄: 薬学雑誌, **126**, 1279 (2006).
- 26) 瀬戸康雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 891 (2006).

Detection Performance of Portable Corona Discharge Ionization Type Ion Mobility Spectrometer for Chemical Warfare Agents

Ryoji SEKIOKA¹, Yasuo TAKAYAMA¹, Yasuo SETO¹, Yukio URASAKI² and Hitoshi SHINZAWA²

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

² Yamada Corporation Co., LTD., Izumi Garden Tower, 1-6-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-6040

(Received 5 October 2006, Accepted 25 November 2006)

The detection performance of a portable corona discharge ionization-type ion mobility spectrometer (LCD 3.2E, Smiths Detection) was investigated using nerve gases, blister agents, blood agents and related compounds. The vapors of sarin, soman and tabun were recognized as "G" after about several seconds of sampling; the detection limits were around 0.2 mg/m³. The vapors of mustard gas, lewisite 1, hydrogen cyanide and chloropicrin were recognized as "H" after several seconds of sampling, and the detection limits were around 10 mg/m³. The vapors of cyanogen chloride were also recognized as "H", but the detection limit was around 500 mg/m³. The vapors of trimethylphosphate, triethylphosphate, *n*-propanol, diethylamine, triethylamine, formaldehyde, and *N,N*-dimethylformamide were recognized as "G", and the vapors of 1,4-thioxane, 2-mercaptoethanol, diethylether and acetic acid were recognized as "H".

Keywords : chemical warfare agents; on-site detector; detection performance; ion mobility spectrometer.