

2016年度日本質量分析学会

技術賞



橋本雄一郎 氏 [(株)日立製作所]

[業績] 小型リニアイオントラップ質量分析計およびこれを用いた
自動サンプリング爆発物探知装置の開発

近年、安心・安全な社会を実現するために、テロ対策に向けた公共機関での爆発物探知、税関での不正薬物探知など、リアルタイム計測に基づくセキュリティシステムの開発が世界的に重要な課題になっている。このような危険物の微量成分を検出するトレース検出と呼ばれる分野においては、主に、大気圧下におけるイオンのドリフト速度の差を利用したイオンモビリティ技術が爆発物探知装置、不正薬物探知装置として公共機関にて使用されている。しかし、イオンモビリティ技術は、選択性が不足し誤報が多いことが課題になっている。また、人手による拭き取り検査に頼るため、1件当たりの検査に費やされる時間が長くなり、迅速性に欠けるという大きな欠点がある。

このような観点から、橋本氏は、質量分析技術の高感度性、高選択性に着目し、高速のリアルタイム質量分析技術を用いたセキュリティシステムの実用化を目指し、以下の研究開発を主導した。

1) 長時間安定に動作する対向流を用いた大気圧化学イオン化 (APCI) イオン源に関する研究開発

セキュリティシステムでは連続運転が必要となり、それには、長時間安定したメンテナンスフリーのイオン源が必須となる。橋本氏は、負のコロナ放電を用いたAPCIイオン源で、試料ガスを針電極に向かって対向流として流すことによりイオン源寿命が大幅に伸長することを見いだした。橋本氏は、得られたマススペクトルから、このイオン化過程を詳細に検討して、対向流の採用によってコロナ放電針電極先端でのNO_xの寄与が抑えられることで分析種の検出感度が増大することを見だし、その考察を基に、新しいイオン源の最適化 (対向流にした場合の針電極、対向電極の距離、印加電圧、ガス流速など) を行い、対象とする分析種の検出感度を5倍程度向上させるとともに、数カ月以上メンテナンスフリーで動作するイオン源を完成させた。

2) 高感度計測を実現するための小型イオントラップ質量分析計に関する研究開発

イオン源で生成したイオンは、真空中の分離検出部に導入された後、質量分離され検出される。従来の爆発物探知装置では、このイオンの分離検出部に選択性の低いイオンモビリティ方式が用いられているため、誤検知確率が1%程度と高い傾向がある。小型でタンデム質量分析 (MS/MS) が可能なイオントラップの中でも、リニアイオントラップは一度に多くのイオンを検出できるため高い感度が得られる特徴がある。従来のリニアイオントラップでは、イオン排出がロッド軸に対して直角になされるため、これがイオン検出効率の低下につながっている。橋本氏は、リニアイオントラップに関して、従来と異なるイオン排出方式を開発した。一つは、四重極ロッド電極方向に直流調和ポテンシャルを形成し、軸方向の共鳴振幅を利用してイオンを排出するという原理に基づく。この成果を2006年にJ. Am. Soc. Mass Spectrom.誌に発表し、表紙論文として掲載された。また、2007年には、この方式を、リニアイオントラップ内での電子捕獲解離や、飛行時間型質量分析計と結合させた成果を発表した。また、2009年には、ワイヤ上の電極で障壁ポテンシャルと引き出し電圧を形成するワイヤ型リニアイオントラップを開発した。本方式により、軸方向に約20%のイオン排出を実現できることを確認した。橋本氏が開発したワイヤ型リニアイオントラップでは、検出電極のサイズが比較的小型 (40×40×60 mm) で高感度な質量分析と選択性の高いMS/MSのいずれもが可能であることから、セキュリティシステムに適した小型の質量分析計の誕生となった。さらには、本イオントラップを内蔵する持ち運び可能な小型軽量の質量分析計の開発にも取り組み、2013年には、重量10 kg程度の小型質量分析計の開発に成功した。この小型質量分析装置は、間欠的に試料ガスを減圧バリア放電イオン源に導入する方式を採用したもので、液体中に微量に存在する不正薬物のヘッドスペース成分を高感度で質量分析できることを実証した。また、2015年には、本装置に適合した固体サンプルの分析方法についても発表を行った。

3) 爆発物の自動サンプリングを実現するオートサンプラとそのシステム化に関する研究開発

拭き取り紙で対象物を拭き取った後に探知装置で検査するトレース検出方式は、爆発物探知に有効な手法であるが、一つの検査に30秒程度かかる。橋本氏は、分析操作時間の短縮化を目指して、高速探知システムの開発を総合的に展開した。橋本氏は、高速空気流で検査対象物から爆発物微粒子を剥ぎ取り、気流中に浮遊させた爆発物微粒子をクリーナーなどで使用されるサイクロン捕集法を用いて、連続的に濃縮しながらオートサンプリングを行い、濃縮された試料を加熱ガス化してこれをワイヤ型リニアイオントラップに導入するという高速自動サンプリング/質量分析システムを開発した。このシステムを空港などで使用されているセキュリティゲートに内蔵し、ICカード、あるいは手に付着した爆発物微粒子

を3秒程度で検出できることを実証した。従来にない高速性、また検査員なしに探知が可能であるという運用上のコストメリットから、プレス発表後、国内外からの問い合わせを含め、多数のマスコミで取り上げられることになった。

これらの成果は、不正薬物探知装置、セキュリティゲート内蔵型爆発物探知装置、X線検査装置内蔵型爆発物探知装置などですでに実用化、または現在、実用化に向けた検討を実施中であり、国内外におけるセキュリティ分野の進歩に多大な貢献を果たすこととなった。今後の世界の安全・安心社会実現に向けて、重要な役割を演じることが大いに期待される。

以上の橋本氏の研究成果は欧米誌に掲載され、また、日本質量分析学会、国際質量分析学会など国内外の主要な学会で発表され、学術的にも高く評価されるとともに、日本質量分析学会論文賞、山崎貞一賞などとして表彰され、朝日新聞、日本経済新聞などの一般紙にも数多く紹介された。

以上、橋本氏の質量分析技術の開発に関する顕著な功績は、日本質量分析学会・技術賞に相応しいと認められた。

授賞対象業績リスト

A. 受賞の対象となる研究成果を著した本学会誌に掲載の原著論文

- 1) Y. Hashimoto, H. Hasegawa, M. Sugiyama, H. Satake, T. Baba, and I. Waki, "Tandem mass spectrometry using an axially resonant excitation linear ion trap," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 339-342 (2007).
- 2) 橋本雄一郎, 杉山益之, 長谷川英樹, "軸方向励起リニアトラップを用いた2次元質量分析計の開発", *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 369-374 (2007).
- 3) S. Kumano, M. Sugiyama, H. Hasegawa, M. Morokuma, H. Inoue, and Y. Hashimoto, "Probe heating method for solid sample analysis by portable mass spectrometer," *Mass Spectrometry*, **4**, A0038 (2015).

B. 上に記載した以外で、受賞の対象となる研究成果を著した代表的な原著論文等の著作、および関連資料

- 1) M. Sugiyama, H. Hasegawa, and Y. Hashimoto, "Mass-selective axial ejection from a linear ion trap with a direct current extraction field," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 2917-2922 (2009).
- 2) Y. Takada, H. Nagano, Y. Suzuki, M. Sugiyama, E. Nakajima, Y. Hashimoto, and M. Sakairi, "High-throughput walkthrough detection portal for counter terrorism: Detection of triacetone triperoxide (TATP) vapor by atmospheric-pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2448-2452 (2011).
- 3) Y. Takada, H. Nagano, Y. Kawaguchi, Y. Suzuki, E. Nakajima, M. Sugiyama, M. Sugaya, Y. Hashimoto, and M. Sakairi, "Evaluation of false alarm rates of a walkthrough detection portal designed for detecting triacetone triperoxide (TATP) vapor from field test results and receiver operating characteristic (ROC) curves," *Int. J. Safety and Security Eng.*, **2**, 256-264 (2012).
- 4) 橋本雄一郎, 坂入 実, "ウォークスルー型爆発物探知システム", 検査技術, **17**(12), 21-24 (2012).
- 5) Y. Takada, Y. Suzuki, H. Nagano, M. Sugiyama, E. Nakajima, M. Sugaya, Y. Hashimoto, and M. Sakairi, "High-throughput walkthrough detection portal as a measure for counter terrorism: Design of a vapor sample for detecting triacetone triperoxide vapor by atmospheric-pressure chemical-ionization ion-trap mass spectrometry," *IEEE Sensors Journal*, **12**, 1673-1680 (2012).
- 6) 橋本雄一郎, 川口洋平, 永野久志, 高田安章, 坂入 実, "公共スペースの安全に貢献する爆発物探知システム", 日立評論, **2**, 60-63 (2012).
- 7) Y. Hashimoto and M. Sakairi, "Boarding gate with built-in explosives detection for detecting explosive compounds adhered to boarding passes," *Hitachi Technology*, **79**, (2013.7.31).
- 8) M. Sugiyama, S. Kumano, K. Nishimura, H. Hasegawa, and Y. Hashimoto, "Sensitive low-pressure dielectric barrier discharge ion source," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **27**, 1005-1010 (2013).
- 9) S. Kumano, M. Sugiyama, M. Yamada, K. Nishimura, H. Hasegawa, H. Morokuma, H. Inoue, and Y. Hashimoto, "Development of a portable mass spectrometer characterized by discontinuous sample gas introduction, a low-pressure dielectric barrier discharge ionization source, and a vacuumed headspace technique," *Anal. Chem.*, **85**, 5033-5039 (2013).
- 10) Y. Hashimoto, H. Nagano, Y. Takada, H. Kashima, M. Sugaya, K. Terada, and M. Sakairi, "Real-time explosive particle detection using a cyclone particle concentrator," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **28**, 1376-1380 (2014).
- 11) T. Takada, H. Nagano, Y. Kawaguchi, H. Kashima, M. Sugaya, K. Terada, Y. Hashimoto, and M. Sakairi, "Automated trace-explosives detection for passenger and baggage screening," *IEEE Sensors Journal*, **16**, 1119-1129 (2016).

書 籍

- 1) Y. Hashimoto, "Axially Resonant Excitation Linear Ion Trap (AREX LIT)," ed. by Raymond E. March, John F. J. Todd,

Practical Aspects of Trapped Ion Mass Spectrometry, Vol. IV: Theory and Instrumentation, CRC Press, Boca Raton, FL (2010), Chap. 12, pp. 573–590.

- 2) Y. Takada, Y. Hashimoto, H. Nagano, M. Sugiyama, M. Yamada, and M. Sakairi, “Walkthrough portal for detecting improvised explosive devices,” Human Olfactory Displays and Interfaces: Human Olfactory Displays and Interfaces: Odor Sensing and Presentation, IGI Global, Hershey, PA (2012), Chap. 11, pp. 246–256.

表 彰

- 1) 2000年, 日経地球環境技術賞 (共同), [燃烧炉排ガス中のダイオキシン前駆体のオンライン・連続計測モニタの開発と実用化に対して].
- 2) 2001年, Research & Development 100 Award (共同), [Dioxin Precursor Monitor CP-2000の開発と実用化に対して].
- 3) 2009年, 日本質量分析学会論文賞, “Tandem mass spectrometry using an axially resonant excitation linear ion trap,” *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 339–342 (2007).
- 4) 2009年, 山崎貞一賞・計測部門 (共同), 「社会の安全・安心に資するリアルタイム質量分析技術の実用化」.
- 5) 2010年 JAPAN EXPERIENCE—日本の知恵と技術の体験空間—映像展示 (外務省推薦) (共同), [ウォークスルー型爆発物探知システムの開発に対して].
- 6) 2013年, 財務省中央関税分析所・感謝状 (共同), [不正薬物探知システムの開発と実用化に対して].
- 7) 2014年, ISEM2014 (The 5th International Symposium on Energetic Materials and Their Applications), The Excellent Oral Presentation Award (共同), [High-throughput auto-sampling explosives trace detection system using mass spectrometry].