

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-138755

(P2006-138755A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006. 6. 1)

(51) Int. Cl.

G 0 1 N 27/62 (2006.01)

F I

G 0 1 N 27/62

V

G 0 1 N 27/62

D

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-328995 (P2004-328995)
 (22) 出願日 平成16年11月12日 (2004. 11. 12)

(71) 出願人 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100068504
 弁理士 小川 勝男
 (74) 代理人 100086656
 弁理士 田中 恭助
 (74) 代理人 100094352
 弁理士 佐々木 孝
 (72) 発明者 西平 健
 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
 株式会社日立製作所ディフェンスシステム
 事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 危険物探知装置および危険物探知方法

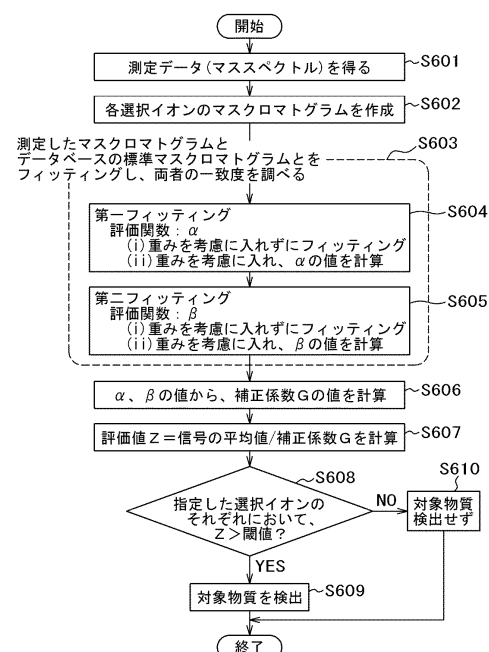
(57) 【要約】

【課題】質量分析により、空港などで短時間に爆発物・禁制薬物など危険物の探知を行う装置において、検知すべき対象物質と検知すべきでない非対象物質とを精度良く識別し、かつ誤判定の可能性を抑えつつ、検知すべき対象物質の検出性能を向上させる。

【解決手段】装置内に、検知すべき対象物質が示す標準的なマスクロマトグラムをデータベースとして用意する。測定によって得られた測定マスクロマトグラムとデータベース中の標準マスクロマトグラムとを、双方規格化したのち比較し、その一致度を利用して、対象物質を検出したか否かの判定を行う。また、探知すべき対象物質に由来する複数イオンの中から二つを選択し、二選択イオンのマスクロマトグラム間に見られる相関性と、データベース中の二選択イオンのマスクロマトグラム間に見られる相関性とを比較し、その一致度によっても、対象物質を検出したか否かの判定を行う。

【選択図】 図6

図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知装置において、

危険物に由来する複数のイオンの標準マスクロマトグラムを記憶するデータベースを有し、

前記付着した物質から得た質量-電荷比の測定マスクロマトグラムと、前記質量-電荷比のフィッティングを施した標準マスクロマトグラムとを比較し、前記測定マスクロマトグラムと前記標準マスクロマトグラムとの一致度を求めることを特徴とする危険物探知装置 10

【請求項 2】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知装置において、

危険物に由来する複数のイオンの標準マスクロマトグラムを記憶するデータベースを有し、

前記付着した物質から得た第 1 の質量-電荷比の第 1 の測定マスクロマトグラムと前記付着した物質から得た第 2 の質量-電荷比の第 2 の測定マスクロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比を演算して得られる測定信号比の時間変化と、前記第 1 の質量-電荷比の第 1 の標準マスクロマトグラムと前記第 2 の質量-電荷比の第 2 の標準マスクロマトグラムとの時刻ごとの信号値の比を演算して得られる標準信号比の時間変化とを比較することを特徴とする危険物探知装置。 20

【請求項 3】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知装置において、

危険物に由来する複数のイオンの標準マスクロマトグラムを記憶するデータベースを有し、

前記付着した物質から得た第 1 の質量-電荷比の第 1 の測定マスクロマトグラムと、前記第 1 の質量-電荷比のフィッティングを施した第 1 の標準マスクロマトグラムとを比較し、前記測定マスクロマトグラムと前記標準マスクロマトグラムとの一致度を求め、 30

前記第 1 の測定マスクロマトグラムと前記付着した物質から得た第 2 の質量-電荷比の第 2 の測定マスクロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比を演算して得られる測定信号比と、前記第 1 の標準マスクロマトグラムと、前記第 2 の質量-電荷比の第 2 の標準マスクロマトグラムとの時刻ごとの信号値の比を演算して得られる標準信号比とを比較することを特徴とする危険物探知装置。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 3 に記載の危険物探知装置であって、

前記フィッティングは、前記標準マスクロマトグラムの時間軸に平行な移動と、前記時間軸の伸縮とであることを特徴とする危険物探知装置。 40

【請求項 5】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知方法であって、

データベースに記憶された複数のイオンの標準マスクロマトグラムを記憶用メモリに呼び出すステップと、

前記付着した物質から得たマススペクトルから複数の質量-電荷比の測定マスクロマトグラムを演算するステップと、

前記複数の測定マスクロマトグラムから特定の質量-電荷比の測定マスクロマトグラム 50

を選択するステップと、

前記選択した測定マスキロマトグラムと、前記特定の質量-電荷比の標準マスキロマトグラムとを前記標準マスキロマトグラムのフィッティング処理後に比較するステップとを含む危険物探知方法。

【請求項 6】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知方法であって、

データベースに記憶された複数の標準マスキロマトグラムを記憶用メモリに呼び出すステップと、

前記付着した物質から得たマススペクトルから、複数の質量-電荷比の測定マスキロマトグラムを演算するステップと、

前記複数の測定マスキロマトグラムから、第 1 の質量-電荷比の第 1 の測定マスキロマトグラムと第 2 の質量-電荷比の第 2 の測定マスキロマトグラムとを選択するステップと、

前記複数の標準マスキロマトグラムから、前記第 1 の質量-電荷比の第 1 の標準マスキロマトグラムと前記第 2 の質量-電荷比の第 2 の標準マスキロマトグラムとを選択するステップと、

前記第 1 の測定マスキロマトグラムと前記第 2 の測定マスキロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比から測定信号比の時間変化を演算するステップと、

前記第 1 の標準マスキロマトグラムと前記第 2 の標準マスキロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比から標準信号比の時間変化を演算するステップと、

前記測定信号比の時間変化と前記標準信号比の時間変化と比較するステップとを含む危険物探知方法。

【請求項 7】

拭き取りシートに付着した物質を気体化させ、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、前記付着した物質に危険物の成分が含まれていることを探知する危険物探知方法であって、

データベースに記憶された複数のイオンの標準マスキロマトグラムを記憶用メモリに呼び出すステップと、

前記付着した物質から得たマススペクトルから複数の質量-電荷比の測定マスキロマトグラムを演算するステップと、

前記複数の測定マスキロマトグラムから特定の質量-電荷比の測定マスキロマトグラムを選択するステップと、

前記選択した測定マスキロマトグラムと、前記特定の質量-電荷比の標準マスキロマトグラムとを前記標準マスキロマトグラムのフィッティング処理後に比較するステップとを含む第 1 の評価ステップと、

前記複数の測定マスキロマトグラムから、第 1 の質量-電荷比の第 1 の測定マスキロマトグラムと第 2 の質量-電荷比の第 2 の測定マスキロマトグラムとを選択するステップと、

前記複数の標準マスキロマトグラムから、前記第 1 の質量-電荷比の第 1 の標準マスキロマトグラムと前記第 2 の質量-電荷比の第 2 の標準マスキロマトグラムとを選択するステップと、

前記第 1 の測定マスキロマトグラムと前記第 2 の測定マスキロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比から測定信号比の時間変化を演算するステップと、

前記第 1 の標準マスキロマトグラムと前記第 2 の標準マスキロマトグラムとの測定回ごとの信号値の比から標準信号比の時間変化を演算するステップと、

前記測定信号比の時間変化と前記標準信号比の時間変化と比較するステップとを含む第 2 の評価ステップとからなる危険物探知方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載の危険物探知方法であって、

前記第 1 の評価ステップの第 1 の評価関数と前記第 2 の評価ステップの第 2 の評価関数

10

20

30

40

50

との積を求めるステップと、

前記積を用いて前記付着した物質が危険物の成分を含んでいることを判定するステップとをさらに備える危険物探知方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、検査試料を気化させたのち、気化した気体分子をイオン化して質量分析を行い、検査試料中に爆発物や禁制薬物などの検知すべき成分が含まれているか判定する危険物探知装置および危険物探知方法に関する。

【背景技術】

【0002】

米国における同時多発テロを大きな契機として、空港など各種重要施設におけるセキュリティ強化が図られている。この中で、手荷物等に付着した爆発物や禁制薬物など（以下、危険物と総称する）の痕跡を検知する装置については、手荷物等を拭き取って採取した試料を加熱して気化させ、後段のイオン源でこの気体分子をイオン化したのち、その質量分析を行うものがある。このような試料導入方法を備えた危険物探知装置には、例えば特許文献1に記載された装置がある。

【0003】

特許文献1に記載の危険物探知装置は、検知すべき対象物質に由来するイオンを一個または複数個選択しておき、該選択イオンに対するイオン強度の時間変化（マスキロマトグラム）を質量分析により得るSIM法(Selected Ion Monitoring)を採用している。この危険物探知装置は、検査試料に検知すべき対象物質が含まれているか否かを判定するため、選択イオンのマスキロマトグラムそれぞれにおけるピーク高さと、前もって設定しておいた閾値との大小関係により検知すべき対象物質を検知したかどうかの判定を行う。

【0004】

これに対して特許文献2は、ガスクロマトグラフィー/質量分析計（GC/MS）などによる、比較的長時間（数分間～数十分間）に渡る測定クロマトグラムと、データベースに登録しておいたクロマトグラムとの一致度を求め、試料特定のための判断材料とする方法が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開2004-212073号公報

【特許文献2】米国特許第5119315号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

検知すべき対象物質に対する検出性能を向上させ、また検知すべき対象物質と検知すべきでない非対象物質との弁別能力は、特許文献1で行っている信号最大値と閾値の比較のみでは不足であり、虚報や警報漏れの問題がある。

【0007】

特許文献2では、GC/MSにより測定したマスキロマトグラムを、データベースに前もって登録しておいた標準マスキロマトグラムと比較している。しかし、この方法は、長時間に渡るマスキロマトグラム上の複数ピークを参照して、試料の同定を行うものであり、測定時間が短く、選択イオンごとにピークが、たかだか一つしか得られないような条件下では用いがたい。

【0008】

本発明の目的は、測定時間が短く、検出すべき対象物質とその他の物質とを精度良く判別することができる危険物探知装置および危険物探知方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明では、拭き取りシートに付着した物質を気体化させ

10

20

30

40

50

、この気体分子をイオン化して質量分析を行い、危険物に由来する複数のイオンの標準マスキロマトグラムを記憶するデータベースを有し、付着した物質から得た質量-電荷比の測定マスキロマトグラムと、同じ質量-電荷比の標準マスキロマトグラムとを比較し、測定マスキロマトグラムと標準マスキロマトグラムとの一致度を求める。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、測定によって得られた選択イオンのマスキロマトグラムが、検知したい対象物質に由来するものなのか、あるいはその他の非対象物質によるものなのかを、より精度良く区別することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について、実施例を用いて図面を参照しながら説明する。ここで、図1は、本発明の実施例の危険物探知装置の運用状況を説明する図である。図2は、本発明の実施例の危険物探知装置のブロック図である。図3は、本発明の実施例の測定データと、測定データからマスキロマトグラムを得る方法を説明する図である。図4は、本発明の実施例の計測処理用計算機とその周辺機器のブロック図である。図5は、本発明の実施例のデータベースに登録された標準マスキロマトグラフである。図6は、本発明の実施例の危険物探知処理フロー図である。図7は、本発明の実施例のフィッティングパラメータを説明する図である。図8は、本発明の実施例の関数 α (alpha) を説明する図である。図9は、本発明の実施例の関数 β (beta) を説明する図である。図10は、選択イオンのマスキロマトグラムが、酸素イオンのマスキロマトグラムと相関性を持つ場合を説明する図である。図11は、本発明の実施例の質量-電荷比と係数 p 係数 q との関係を説明する図である。図12は、本発明の実施例の効果を説明する図である。

【0012】

まず、装置の運用方法について、図1を用いて説明する。検査官は、拭き取り用のシート102を用いて、手荷物等103の一部（主に取っ手）を拭き取る。シート102の拭き取り面には、検査試料104が付着する。検査官は、シート102を図示しない加熱トレイに置いて、加熱トレイを危険物探知装置200の試料導入部201へ挿入する。危険物探知装置200は、後述する手順に従って検査試料104の質量分析および危険物探知を行う。その結果、爆発物・禁制薬物など予め質量-電荷比 (m/z) で指定しておいた対象物質が検知された場合は、スピーカ107にて警報を鳴らすとともに検出物質名を画面108に表示する。この間のタクトタイムは、概ね10秒である。

【0013】

図2を用いて危険物探知装置200の装置構成を、説明する。危険物探知装置200は、試料導入部201、イオン化部202、質量分析部203、制御部204、吸入ポンプ205、真空ポンプ206、および計測処理用計算機207で構成されている。図中の太い実線は、配管であり、この中を気体が流れる。また、細い実線は、電気配線であり、制御信号および測定データが伝送される。

【0014】

検査官が試料導入部201に導入した検査試料104は、図示しないヒータにより加熱され、試料分子が蒸発・気化する。気化した分子は、吸入ポンプ205による気流によってイオン化部202に運ばれる。気化した分子の一部は、イオン化部202でコロナ放電によってイオン化される。このイオンは、電界によって後段の質量分析部203へ移動し、質量分析が行われる。質量分析部203は、高真空に保つ必要があるため、真空ポンプ206にて減圧する。質量分析部203において得られた測定データは、計測処理用計算機207にて所定の処理が施され、検査試料104に検知すべき対象物質が含まれているかどうかを判定する。判定結果は、図示しない画面およびスピーカにより装置使用者に報告される。なお、各部の電源電圧は、制御部204を介し計測処理用計算機207によって制御される。

【0015】

10

20

30

40

50

質量分析部 203 における質量分析方法としては、測定時間と共に検出信号値の変動する方式を採用する。また、本装置では、四重極型の質量分析計を用いる。この場合、質量分析部 203 では、予め選択しておいた複数の質量-電荷比 (m/z) 範囲においてイオンを検出するよう、一定周期 T で内部の電圧を掃引する。なお、ここで選択するイオンは、検出すべき対象物質に特有のイオン（親イオンやそのフラグメントイオン（親イオンの分解生成イオン）など）および装置の健全性を確認するイオン（酸素イオンなど）とする SIM 法を用いる。

【0016】

図 3 を用いて測定データを説明する。図 3 で、符号 301 は時間軸、符号 302 は質量-電荷比 (m/z) の軸、符号 303 はイオン強度（信号値）を示す軸である。前述した質量分析部 203 では周期 T ごとに各選択イオン（図 3 では選択イオンの数は 4 つ）の測定を行うため、図のように、選択イオンの成分 304 から成るマススペクトル 305 を、周期 T ごとに複数個得る。更に、これらマススペクトル 305 における各選択イオンの成分 304 を、それぞれ時系列的につなぎ合わせれば、選択イオンごとのマスクロマトグラム 306 a ($m/z = M_1$)、306 b ($m/z = M_2$)、306 b' ($m/z = M_2'$)、および 306 c ($m/z = M_3$) を得ることができる。ここで、 $M_1 < M_2' < M_2 < M_3$ である。

【0017】

複数の選択イオンの中には、共通の物質に由来するものがある。共通の物質に由来する選択イオンのマスクロマトグラムの間には、一般に相関性が認められる。図 3 の 4 つのマスクロマトグラム 306 a、306 b、306 b'、および 306 c のうち、306 b と 306 b' は、共通の物質に由来する選択イオンであり、306 b が親イオン、306 b' がフラグメントイオンである。一方、306 a と 306 c は、それぞれ独立の選択イオンに由来する。

【0018】

計測処理用計算機 207 の構成を、図 4 を用いて詳細に説明する。計測処理用計算機 207 は、プロセッサ 402、記憶用メモリ 403、および大容量記憶媒体 404 から成り、実線によって示した電気配線および図示しないインターフェースによって接続されている。またハードディスクで構成される大容量記憶媒体 404 上には、計測処理手順・データ処理手順などを定義した処理プログラム 405 および検知すべき対象物質の情報、後述する係数等を記載したデータベース 406 を格納しておく。またプロセッサ 402 は、図示しないインターフェースを通して、計測処理用計算機 207 外の質量分析部 203、画面 108、スピーカ 107、図示しない入力手段と接続している。

【0019】

危険物探知装置 200 を起動すると、大容量記憶媒体 404 に格納されていた処理プログラム 405 およびデータベース 406 が記憶用メモリ 403 に読み込まれ、プロセッサ 402 が以下の測定処理およびデータ処理を行う。質量分析部 203 により測定されたデータ 305（各測定におけるマススペクトル）は、図示しないインターフェースを通して計測処理用計算機 207 の記憶用メモリ 403 および大容量記憶媒体 404 に蓄えられ、計測が終了したのちに処理プログラム 405 に従って、図 3 に示したような選択イオンごとのマスクロマトグラムが作成される。

【0020】

選択イオンごとのマスクロマトグラムは、再び記憶用メモリ 403 および大容量記憶媒体 404 に格納される。後述する判定処理により、検知すべき対象物質が存在するか否かの判定が行われ、その判定結果 411 は、図示しないインターフェースを通して画面 108 上に表示される。また判定により検知すべき対象物質（危険物）が検知された場合には、画面 108 に判定結果 411 を表示すると共に、図示しないインターフェースを通してスピーカ 107 を駆動し、警報を鳴らす。

【0021】

さて、データベース 406 には、検知すべき対象物質に由来する選択イオンの標準マス

10

20

30

40

50

クロマトグラムを格納しておく。図5を用いて、選択イオンの標準マスキロマトグラム501を説明する。図5の横軸502は時刻 t 、縦軸503がイオン強度（信号値）である。標準マスキロマトグラム501のデータ形式としては、時刻と、その時刻における標準的な選択イオンのイオン強度とを一組にし、その組を任意の時間範囲に渡った時系列として記憶させる（一つのデータの組が、図5の一つの点504に対応する）。時間の原点505は、拭き取りシートの挿入を装置が検出した時点を経験した時刻を時間の原点 $t = 0$ とする。さらに、時系列の範囲506（標準クロマトグラムデータの開始時刻と終了時刻の間隔）は、少なくとも実際の装置運用における測定時間（本装置の場合、10秒）より長い範囲（15秒程度）に渡って用意しておくことが好ましい。これは、後述するフィッティング処理に於いて、測定時間を縮める処理を実施することがあるからである。

10

【0022】

次に図6を用いて処理フローを説明する。まず、質量分析部203において測定を行い、各測定回におけるマススペクトルを得る（S601）。各マススペクトルは、前もって指定しておいた質量-電荷比(m/z)の範囲におけるイオンの成分から成り、記憶用メモリ403に格納する。次に、プロセッサ402は記憶用メモリ403からマススペクトルを時間経過の順に呼び出し、選択イオンごとの測定マスキロマトグラムを作成する（S602）。

【0023】

本実施例では、データベースに登録した標準マスキロマトグラムと測定によって得られた測定マスキロマトグラムとの一致度が高くなるように、データベースに登録した標準マスキロマトグラムを測定マスキロマトグラムにフィッティングする（S603）。

20

【0024】

この、フィッティング処理は、下記の理由で必要となる。すなわち、第1に、本装置200のように拭き取りシート102に検査試料104を付着させ、それをヒータなどで蒸発・気化させる装置では、拭き取りシート102の試料分子の分布ムラと、それを加熱する際の温度分布ムラにより、試料分子の気化速度が試料ごとにまちまちとなる。そのため、たとえ同じ物質に由来するマスキロマトグラムでも、試料によってピーク立ち上がりの傾きなどが異なってくることがある。また、試料分子の量によってもピーク立ち上がりの傾きは異なる。

【0025】

第2に、空港などで、短時間に多数の手荷物に対する検査を行うことを考えると、一つの検査試料について許容される測定時間は、たかだか10秒程度にすぎない。このような場合、特に蒸発・気化しにくい低蒸気圧の物質については、測定時間が不足し、マスキロマトグラムのピークトップにすら測定が至らない虞がある。

30

【0026】

第3に、手荷物を拭き取りシートで拭き取った際には、当然ながら人間の皮脂に含まれる成分や、日用品に由来する様々な物質が付着する。これらの成分の中には、検出すべき対象物質と反応して、対象物質のイオン生成に影響を与えるものもある。そのような反応物質の多い少ないによっても、対象物質に由来する選択イオンのマスキロマトグラムは変化する。

40

【0027】

フィッティング処理（S603）は、第一フィッティング（S604）と第二フィッティング（S605）の二つとする。それぞれの評価関数には後述する α 、 β という異なる二つの関数を用いる。フィッティングパラメータは二つのフィッティングS604とS605において共通で、図7に示した時間軸701に対する平行移動量702と伸縮量703である。これらのフィッティングパラメータによって、データベース406の標準マスキロマトグラム704の形状を最適化する。なお、時間軸701に対する平行移動702を標準マスキロマトグラム704に施すことで、検査試料の加熱タイミングのずれや温度ムラによるマスキロマトグラム形状のバラつきを吸収し、また時間軸701に対する伸縮量703を標準マスキロマトグラム704に施すことにより、検知すべき対象物質の量およ

50

び加熱温度ムラによるマスクロマトグラム形状のバラつきを吸収する。

【0028】

二つのフィッティング処理S603のうち、第一フィッティングS604で用いる評価関数 α についてまず説明する。関数 α は、ある一つの選択イオンの測定マスクロマトグラム形状が、データベースに登録した選択イオンの標準マスクロマトグラムの形状と、フィッティングによってどの程度一致するかを表す尺度である。一致度が高いほど α はゼロに近づく。 α 計算の概念図を図8に示す。図8の横軸801は測定回、縦軸802は規格化したイオン強度（信号値）である。黒点は選択イオンの測定マスクロマトグラムであり、実線804はフィッティングにより変形を施された選択イオンの標準マスクロマトグラムである。それぞれ最大値で規格化してあるので、ピークトップの値は「1」となる。 ΔSi （ ΔSi ）805は、 i 回目の測定回における選択イオンの測定マスクロマトグラムにおける規格化した信号値806と、選択イオンのフィットされた標準マスクロマトグラムにおける規格化した信号値807との差である。後者の信号値807は、補間により求める。

【0029】

α の定義を式（1）に示す。なお、式（1）中の和 Σ は、全ての測定回 i についてとる。

【0030】

【数1】

$$\alpha = (1/\Sigma Wi) \cdot \Sigma (Wi (\Delta Si)^2) \quad (1)$$

【0031】

式（1）から分かるように、 α は図8における ΔSi 805を、各測定回 i について二乗して足し合わせたものとなる。ここで、 Wi は測定回 i に対する重みを表す。また、 ΔSi は式（2）によって計算する。

【0032】

【数2】

$$\Delta Si = (Si/S_{\max}) - (S'_i/S'_{\max}) \quad (2)$$

【0033】

式（2）中、 Si は i 回目の測定回（時刻 $t=ti$ とする）における信号値（図8の806）、 $S_{\max}$ は測定マスクロマトグラムにおける信号最大値である。 S'_i はデータベースに登録した標準マスクロマトグラムを、図7に示した二つのフィッティングパラメータを用いて変形させて得た標準マスクロマトグラムにおいて、時刻 ti に対応する信号値を補間により求めた値（図8の807）である。また $S'_{\max}$ はデータベースに登録した標準マスクロマトグラムにおけるイオン強度の最大値である。

【0034】

このように、関数 α は、信号最大値 $S_{\max}$ で規格化した測定マスクロマトグラム803と、同様に信号最大値 $S'_{\max}$ で規格化した標準マスクロマトグラム804との二乗誤差に相当する。規格化したデータ同士で比較していることが、関数 α では重要である。これは、規格化により信号強度に対する情報を除外することで、検査すべき対象物質の量に関係なく、マスクロマトグラムの特徴を比較できるからである。測定マスクロマトグラムと選択イオンの標準マスクロマトグラムの一致度が高いほど、両者の二乗誤差である関数 α の値は小さくなる。

【0035】

次に、関数 α の計算手順を述べる。図6のS604に示したように、まず(i) 式（1）における重み Wi を全ての測定回 i に対し $Wi=1$ とした上で、すなわち重み Wi を考慮に入れないでフィッティングを行い、関数 α の値が最小となるように標準マスクロマトグラムを変形（時間軸に対する並進移動および伸縮）させる。(ii) α の最小値を与える変形量が求めたら、変形量を標準マスクロマトグラムに与えたまま、今度は式（1）中の重み Wi を測

定回*i*によって変化させ、すなわち重み W_i を考慮に入れた上で、関数 α の値を再度計算する。得られた α の値を、最終的な値として採用する。各測定回*i*に対する重み W_i は、任意に設定しても良いし、測定回*i*における信号-ノイズ (S/N) 比に比例させるなどしても良い。なお、上記のように、測定イオンの標準マスクロマトグラムを測定イオンの測定マスクロマトグラムにフィッティングする際、全ての測定回*i*に対し $W_i=1$ として重みを除外することにより、重みによってフィッティングが引きずられることを避けている。なお、(i)のステップは、削除することも可能であり、その場合、(i)で求めた α を最終的な値として採用する。

【0036】

次に評価関数 β を用いた第二フィッティング (図6のS605) について説明する。

10

まず、図9を用いて評価関数 β を説明する。図9(a)および(b)は、測定によって得られた測定マスクロマトグラムである。具体的には、図3で説明した306bと306b'のように、共通の物質に由来する二つの選択イオン (質量-電荷比 $m/z=m_1, m_2$) の測定マスクロマトグラムである。その横軸903は測定回である。一方、図9(d)および(e)は、データベース406に登録された標準マスクロマトグラムデータで、その横軸907は時刻である。また、これら四つのグラフの縦軸908はイオン強度である。

【0037】

ここで、測定マスクロマトグラム909および910から (i回目の測定におけるそれぞれの信号値を $S_{i,m1}, S_{i,m2}$ とする)、二選択イオンの測定信号比 R_i の時間変化911 (図9(c)) を新たに求める。次に、二つの選択イオンの標準マスクロマトグラム912 および913 (i回目の測定におけるそれぞれの信号値を $S'_{i,m1}, S'_{i,m2}$ とする) から同様に求めた標準信号比 R'_i の時間変化914 (図9(f)) を求める。

20

【0038】

関数 β は、測定信号比 R_i の時間変化911と、標準信号比 R'_i の時間変化914についてフィッティング915した後、図9(g)のように比較して、どの程度一致するかを表す尺度である。一致度が高いほど、 β はゼロに近づく。関数 β は、式(3)によって定義する。なお、式(3)中の和 Σ は、全ての測定回*i*についてとる。

【0039】

【数3】

$$\beta = (1/\Sigma W_i) \cdot \Sigma (W_i (\log(R_i/R'_i))^2) \quad (3)$$

30

【0040】

ここで、*i*は測定カウント、 W_i は*i*回目の測定に対する重みである。なお、式(3)で測定信号比 R_i と標準信号比 R'_i との比を求め、さらにlogを取っているのは、両信号比の値が大きいことが予想されるためである。*i*回目の測定における二選択イオンの信号比 R_i は、式(4)によって表される。

【0041】

【数4】

$$R_i = S_{i,m1}/S_{i,m2} \quad (4)$$

40

【0042】

また R'_i は二選択イオンの標準マスクロマトグラムを図7に示したフィッティングパラメータでそれぞれ変形させ、変形した二選択イオンの標準マスクロマトグラムの時刻 $t=t_i$ における信号値 ($S'_{i,m1}, S'_{i,m2}$) を補間によりそれぞれ求めたうえで、それら信号値の比をとったものであり、次式(5)によって表される。

【0043】

【数5】

$$R'_i = S'_{i,m1}/S'_{i,m2} \quad (5)$$

【0044】

50

である。なお、 β では式(1)および式(2)によって与えられる α のように、信号を規格化していないことに留意されたい。

【0045】

本実施例では、以上のように定義された β を評価関数として、 α と同様な方法でフィッティングを行う。図6のS605に示すように、まず、(i)式(3)における全ての測定回*i*について重み $W_i=1$ として、すなわち重み W_i を考慮に入れずにフィッティングを行い、標準マスキロマトグラムから求めた二選択イオンの信号比（以下、標準信号比と呼ぶ）が、測定マスキロマトグラムより求めた二選択イオンの信号比（以下、測定信号比と呼ぶ）と良く一致するように（関数 β が最も小さくなるように）、標準信号比を変形（時間軸に対する並進移動および伸縮）させる。(ii)最も小さな β 値を与える標準信号比の変形量が求められたら、その変形を標準信号比に与えたまま、今度は測定回*i*ごとの重み W_i を変化させ、すなわち重みを考慮に入れて、再び式(3)、(4)、および(5)により β の値を求め、これを最終的な β の値として採用する。重み W_i の値は、使用者が任意に与えても良いし、二選択イオンのいずれか片方あるいは両方の信号・ノイズ(S/N)比に依存する形で与えても良い。なお、(ii)のステップは、削除することも可能であり、その場合、(i)で求めた β を最終的な値として採用する。

10

【0046】

関数 β を利用することにより、任意の二つの選択イオン間における相関、すなわち二選択イオンの生成についての情報を判定材料に繰り入れることができる。

【0047】

最も基本的な考え方としては、検知すべき対象物質に由来する複数の選択イオン（親イオン、フラグメントイオン、あるいは対象物質が他の物質と反応して生じるイオンなど）のうち、その信号比（すなわちイオンの生成比）が特徴的な二つの選択イオンを選び、測定したデータにおいても信号比の特徴が見られるかどうか評価する、というものである。

20

【0048】

次に、有効な関数 β の他の使い方について、図10を用いて説明する。検知すべき対象物質に由来する選択イオンの中には、選択イオンのマスキロマトグラムが図10の実線1001のように変化するものがある。図中の点線1002で示されるマスキロマトグラムは、酸素イオン（質量-電荷比 $m/z=32$ ）のものである。図10のように、選択イオンのマスキロマトグラム1001はピーク1003のあと急な減衰を示すが、この場合、これは検知すべき対象物質が蒸発・気化しきって失われたのではなく、選択イオンの生成反応に必要な酸素イオンが点線1002のように急に減衰したためであり、したがって選択イオンのマスキロマトグラム1001は、そのピーク1003後において酸素イオンのマスキロマトグラム1002と強い相関を示す。関数 β を用いることにより、この相関を数値化して判定材料とすることができる。なお、図10では、選択イオンと酸素イオンとの相関について述べたが、無論、酸素イオン以外の物質に対する相関をとった方が良い場合もありうる。選択イオンと相関性の強い選択イオンを採用すれば良い。

30

【0049】

さて、次に図6のS606に示したように、関数 α 、 β の値を求めたうえで、さらに補正係数 G を求める。

40

検知すべき対象物質に由来する選択イオンが二つある場合の、最も簡単な G の関数形は、式(6)である。

【0050】

【数6】

$$G=(\alpha_1^{p_1}) \cdot (\alpha_2^{p_2}) \cdot (\alpha_{12}^{q_{12}}) \quad (6)$$

【0051】

ここで、 α_1 および α_2 はそれぞれ選択イオン1および2の α 値、 β_{12} は選択イオン1および2から計算した β 値である。また、 $\wedge$ (hat)は、べき乗を示す。係数 p_1 、 p_2 および q_{12} は通常ゼロを含まない正の実数であり、 α 、 β それぞれの重みを規定する。図11

50

を用いて、具体的な係数 p 、 q を説明する。図 1 1 (a) は質量-電荷比 (m/z) と係数 p の関係を示し、図 1 1 (b) は質量-電荷比 (m/z) の組と係数 q の関係を示している。この関係は、データベース 4 0 6 に設定・保存しておく。なお、必ずしも全てのマス、全てのマスの組に対して α 、 β を定義する必要はなく、その場合 p 、 q の値も未定義で構わない。

【0052】

二選択イオンの測定マスキロマトグラムが二選択イオンの標準マスキロマトグラムによく一致するほど、 α 、 β は共に小さくなる。したがって、その場合、式 (6) によって定義された補正係数 G も小さくなる。係数 p の値を、選択イオンに応じて変えることで、 α の重みを調整することができる。また、係数 q の値を二選択イオンの組み合わせに応じて変えることで、 β の重みを調整することができる。すなわち、マスキロマトグラムの形状に特徴のある危険物は、係数 p の値を大きくして、 α の重みを大きくする。一方、親イオンと親イオンから分解されたフラグメントイオンとの相関性に特徴のある危険物に対しては、係数 q の値を大きくして、 β の重みを大きくする。

10

【0053】

補正係数 G の関数形は、上に述べた式 (6) のみでなく、検知すべき対象物質の性質や、使用者が有するデータベースの内容に合わせて、自由に設定できる。

例えば前述したように、検知すべき対象物質の中には、対象物質と共存するその他の化学物質の影響を受けるものがある。この場合、検知すべき対象物質に由来する一つあるいは複数の選択イオンのマスキロマトグラム形状が、共存するその他の化学物質の多い少ないによって大きく変化することがある。そのような場合は、選択イオンの起こりうる数パターンのマスキロマトグラムをデータベースに登録しておき、それぞれの標準マスキロマトグラムと測定したマスキロマトグラムとの一致度を α や β によって求めれば良い。この場合、式 (7) のように補正係数 G を定義する。

20

【0054】

【数7】

$$G = \min(\alpha_I, \alpha_{II}) \quad (7)$$

【0055】

ここで $\min()$ は、括弧中の α_I および α_{II} のうち、小さい方の値を返す関数である。 α_I は、ある選択イオンの測定マスキロマトグラムとデータベースに登録しておいた選択イオンの標準マスキロマトグラムIとの一致度を表し、また α_{II} は選択イオンの測定マスキロマトグラムとデータベースにおける選択イオンの標準マスキロマトグラムIIとの一致度を表す。なお式 (7) のように、必要がなければ β を特に用いなくとも良い。同様に必要がなければ α を用いなくて、 β のみで G を計算しても構わない。

30

【0056】

逆に、データベースには検出すべきでない非対象物質に由来するマスキロマトグラムを登録しても良い。この場合、測定によって得られた選択イオンのマスキロマトグラムが、検出すべきでない非対象物質に由来するマスキロマトグラムに良く一致するほど、検査試料が、検知すべき対象物質である可能性はより低くなると考えるべきである。これは関数 G を次式 (8) のように定義することで表現できる。 $p > 0$ 、 $q > 0$ として、

40

【0057】

【数8】

$$G = (\alpha_I^p) \cdot (\alpha_{II}^{-q}) \quad (8)$$

【0058】

ここで、 α_I は測定マスキロマトグラムと、検知すべき対象物質に由来する標準マスキロマトグラムとの一致度を表した α の値で、 α_{II} は測定マスキロマトグラムと検出すべきでない非対象物質に由来する標準マスキロマトグラムとの一致度を表した α の値である。 $p > 0$ 、 $q > 0$ であるから、測定マスキロマトグラムが検出すべきでない非対象物質の標準マ

50

スクロマトグラムにより近い場合、 αI は大きく、 αII は小さくなり、補正係数 G は大きくなる。逆に測定マスクロマトグラムが検知すべき対象物質の標準クロマトグラムにより近い場合、 αI は小さく、 αII は大きくなるので、補正係数 G 全体としては小さくなる。

【0059】

本実施例では、上記のようにして補正係数 G を求めた後、図6のS607、S608および次式(9)に示したように、信号の平均値 S_{av} を補正係数 G で割り、その商 Z を最終的な評価値として、評価値 Z が前もって定めておいた閾値 Z_{th} より大きい小さいかでもって対象物質を検知したか否かの判定条件とする。

【0060】

【数9】

$$Z = S_{av} / G \quad (9)$$

10

【0061】

もし検知すべき対象物質に由来する選択イオンが N 個あるならば、次のように処理する。すなわち、まず、それぞれに対して予め定義された N 個の補正係数 G_j (j は選択イオンの番号で、 $j = 1, 2, \dots, N$)を求め(G_j を求める過程において α 、 β の値を計算する)、補正係数 G_j で選択イオンのマスクロマトグラムにおける信号の平均値 $S_{av,j}$ を割り、選択イオンそれぞれにおける評価値 Z_j を求める。次に、検知すべき対象物質(例えば、トリニトロトルエン)ごとに由来する選択イオンについて、先に求めたそれぞれの評価値 Z_j が設定しておいた閾値 $Z_{th,j}$ より、いずれも大きければ、検知すべき対象物質を検知したとする。(S609)。反対に、検知対象物質に関わる全ての選択イオンにおいて、それぞれの評価値 Z_j が一つでも設定しておいた閾値 $Z_{th,j}$ を下回れば、検知対象物質を検知せずとする(S610)。

20

【0062】

なお、選択イオンごとの補正係数 G_j は、検知すべき対象物質の性質に合わせ、それぞれ関数形が異なっても良い。この場合、補正係数 G_j の関数形は、前もってプログラムとして用意しておく。

【0063】

図12を用いて本実施例の効果を説明する。図12は、危険物探知において特徴的なマスクロマトグラムを示す物質の一つについて、本実施例を適用する前の図12(a)と、適用した後の図12(b)とを比較したものである。それぞれのグラフの横軸1103は物質の量(単位: ng (nanogram))である。図12(a)の縦軸は、マスクロマトグラムにおける信号最大値である。また、図12(b)の縦軸は評価値 Z である。評価値 Z は、信号の平均値 S_{av} を補正係数 G で割ったものなので、図12(a)の信号最大値と同じオーダーになっている。各グラフ中の一つの点が一つの検査試料に相当する。図12(a)と(b)の右側三列(1105、1106および1107)が対象物質を検査試料とした場合であり、列1105が量1ng、列1106が量4ng、列1107が量16ngを示す。量が増えるほど、信号最大値が増加していくのが分かる。

30

【0064】

これに対して、各グラフの左側の二列(1108および1109)は、それぞれ対象物質を付着させなかった拭き取りシート(1108)、および対象物質とはマスクロマトグラムの特徴が異なる物質を付着させた場合の検査試料(1109)に対応する。

40

【0065】

本実施例を適用する前の図12(a)よりも、適用した後の図12(b)の方が、対象物質(右側三列)と非対象物質(左側二列)の差が大きくなっていることが分かる。特に、検知すべき対象物質とは異なるマスクロマトグラムの特長を有する非対象物質1109は、本実施例の適用前の図12(a)よりも、適用した後の図12(b)の方が、評価値 Z が小さくなっており、有効である。

【0066】

上述したように、本実施例により、検知すべき対象物質の検知性能が向上することがで

50

きる。

なお、本明細書に於いて、危険物とは、爆発性危険物、可燃性危険物、麻薬類等の人体に悪影響を与える可能性のある物質の総称であり、例示した物質に限られない。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明の実施例の危険物探知装置の運用状況を説明する図である。

【図2】本発明の実施例の危険物探知装置のブロック図である。

【図3】本発明の実施例の測定データと、測定データからマスキロマトグラムを得る方法を説明する図である。

【図4】本発明の実施例の計測処理用計算機とその周辺機器のブロック図である。

10

【図5】本発明の実施例のデータベースに登録された標準マスキロマトグラフである。

【図6】本発明の実施例の危険物探知処理フロー図である。

【図7】本発明の実施例のフィッティングパラメータを説明する図である。

【図8】本発明の実施例の関数 α を説明する図である。

【図9】本発明の実施例の関数 β を説明する図である。

【図10】選択イオンのマスキロマトグラムが、酸素イオンのマスキロマトグラムと相関性を持つ場合を説明する図である。

【図11】本発明の実施例の質量-電荷比と係数 p 係数 q との設定関係を説明する図である。

。

【図12】本発明の実施例の効果を説明する図である。

20

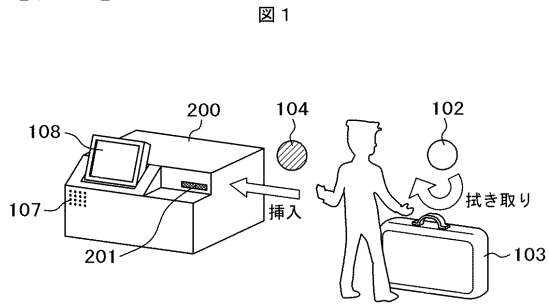
【符号の説明】

【0068】

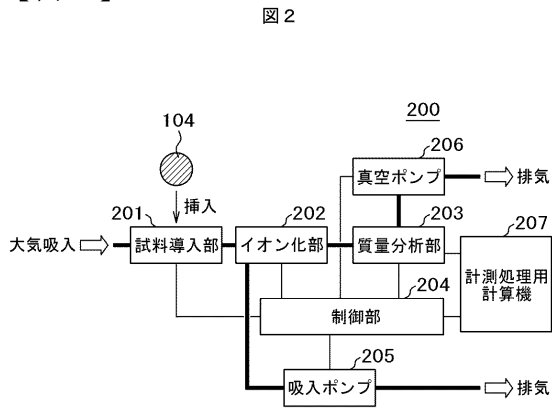
102…拭き取りシート、103…手荷物等、104…検査試料、107…スピーカ、108…画面、200…検出装置、201…試料導入部、202…イオン化部、203…質量分析部、204…制御部、205…吸入ポンプ、206…真空ポンプ、207…計測処理用計算機、208…検査試料、301…時間軸、302…質量-電荷比(m/z)の軸、303…イオン強度(信号値)の軸、304…マススペクトルにおける各選択イオン成分、305…各測定ごとのマススペクトル、306…各選択イオンのマスキロマトグラム、402…プロセッサ、403…記憶用メモリ、404…大容量記憶媒体、405…処理プログラム、406…データベース、411…判定結果。

30

【図 1】

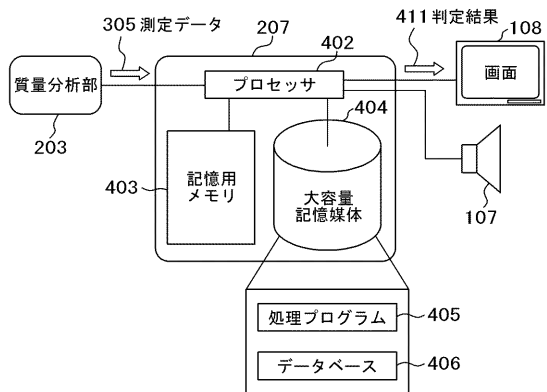


【図 2】

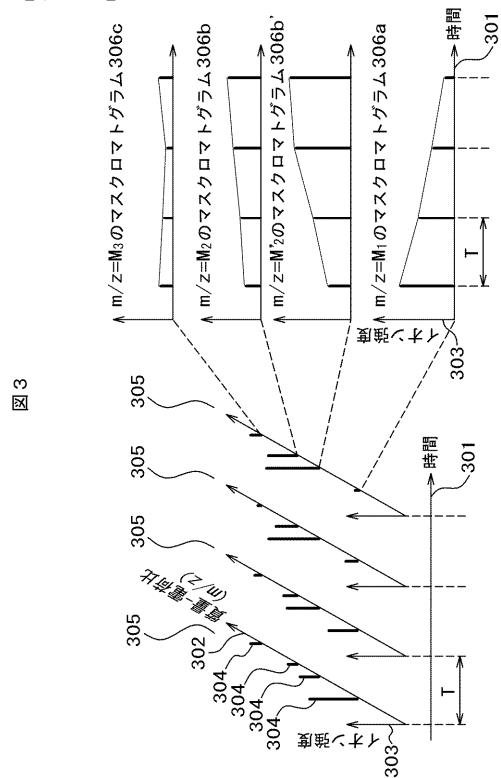


【図 4】

図 4

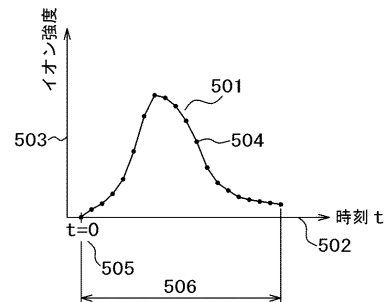


【図 3】



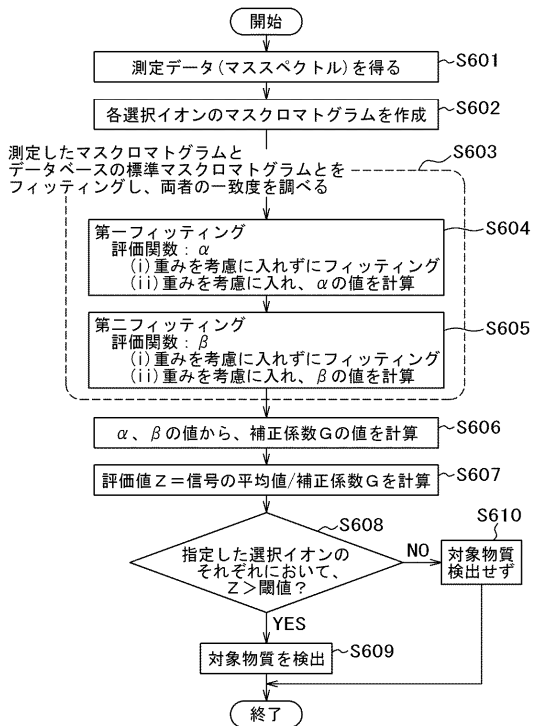
【図 5】

図 5



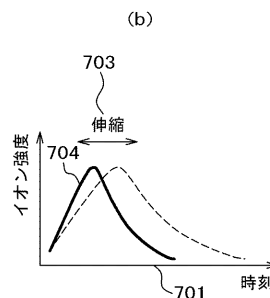
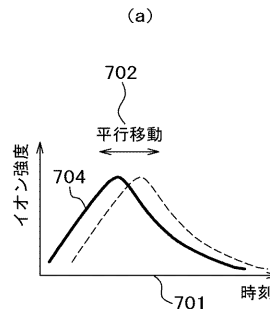
【図 6】

図 6



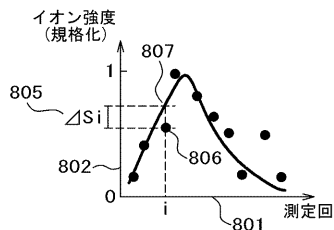
【図 7】

図 7



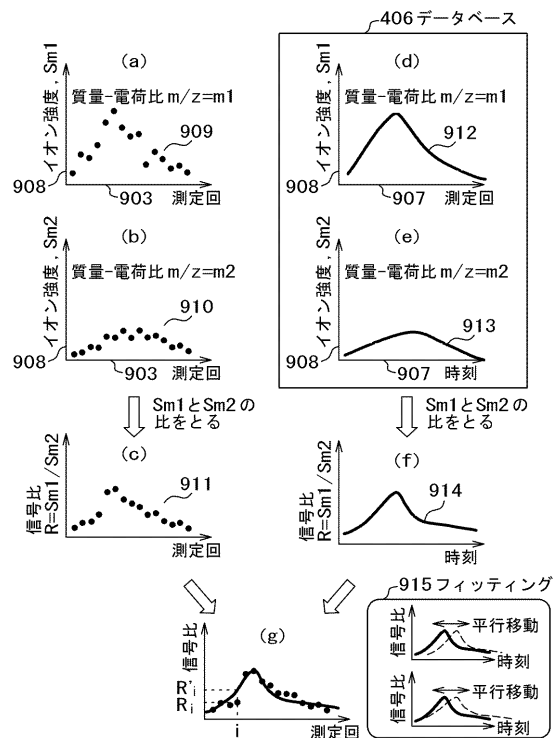
【図 8】

図 8



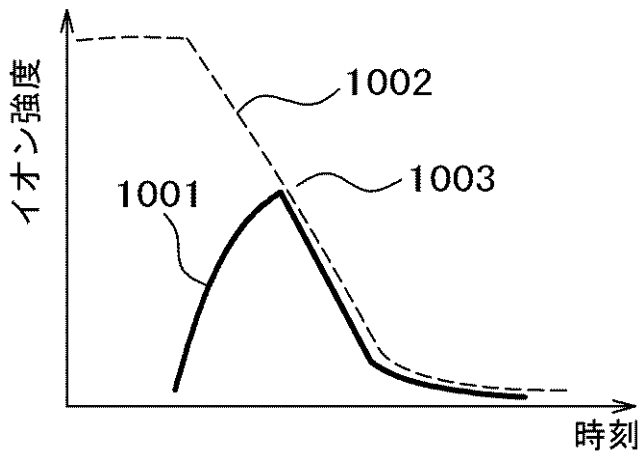
【図 9】

図 9



【図 1 0】

図 1 0



【図 1 1】

図 1 1

(a)

質量・電荷比 m/z	係数 p
100	1.0
220	1.5
280	0.8
320	1.0
.	.
1200	0.5
1400	1.2

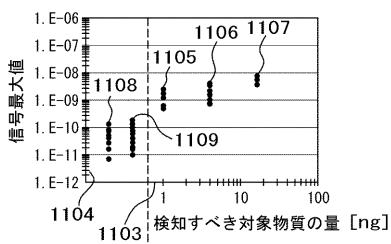
(b)

質量・電荷比 m/z		係数 $p_{i,j}$
i	j	
100	220	0.9
100	280	1.0
220	320	0.4
.	.	.
1200	1400	1.5

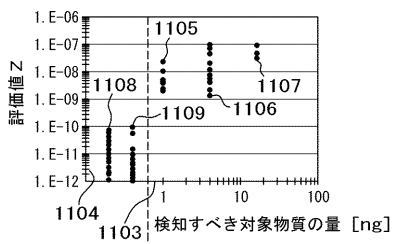
【図 1 2】

図 1 2

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者 片倉 景義

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 株式会社日立製作所ディフェンスシステム事業部内

(72)発明者 本城 繁

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 株式会社日立製作所ディフェンスシステム事業部内