

巻頭言

標準物質の役割と信頼性確保に向けた取り組み

Role and challenge for reliability assurance of reference materials

一般財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所 化学標準部長

四角目 和広



社会や経済のグローバル化に伴い、地球環境、各種化学物質の安全性、製品の質などの問題がひとつの国や地域だけでは解決できないほど大きな問題として注目を集め、これらの問題の解決に向けた様々な対策が必要となっている。このような状況の中で化学分析は、これらの問題に対する現状把握や解決のためには欠かせない手法となっている。近年の社会基盤としての技術の進展、化学分析における低濃度化や多種多様な化学物質測定に対する要望が強まったことで、機器分析法による測定が増加し、最近の化学分析は機器分析法によらなければ目的とする結果を得られない状況と言っても過言ではない。一般的な機器分析法では前処理操作等を除けば、測定結果の信頼性が分析者の技能に左右される部分は少なくなり、標準物質の信頼性がそのまま測定結果の信頼性に大きな影響を与えることとなる。標準物質の重要性はこの点にある。

標準物質は多種多様であるが、標準物質の中でも特

にその信頼性の高いものを認証標準物質と呼び、JIS Q 0035 (標準物質 - 認証のための一般的及び統計的な原則)によれば、“一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書が付いている標準物質”のように定義されている。ここで認証標準物質と非認証標準物質は、その信頼性の観点から大きな違いであり、標準物質の重要な分類方法の一つと考えることができる。

さらに、純物質系標準物質、組成標準物質としても分類することもできる。純物質系標準物質とは、主に測定系の校正、すなわち検量線を作成するために用いられる標準液、標準ガスが代表的なものである。組成標準物質は、測定手順の評価などに用いられる場合が多い。特に、最近の各種マトリックス中の微量成分の測定では、マトリックスの影響の低減のための前処理操作の操作性や効率化の観点から固相カートリッジなどが

CONTENTS

■巻頭言

- ・標準物質の役割と信頼性確保に向けた取り組み
四角目 和広…………… 1

■報 文

- ・TEMを用いたSi MOS界面ラフネスに与えるひずみの効果の解析
高木信一 趙毅 竹中充
松本弘昭 佐藤岳志 小山晋…… 3
- ・はやぶさ探査機の回収したイトカワ塵試料の走査透過電子顕微鏡観察
野口高明…………… 7

- ・細胞内代謝フラックス解析
渋谷啓介……………12

■解 説

- ・SEMの自動連続取込機能によるウィスカの観察
振木昌成 西村雅子
牧野豊 赤川史典……………16
- ・NB5000を用いた電池材料の三次元構造観察
佐藤高広 森川晃成
揚村寿英……………19

- ・日立高速液体クロマトグラフ用 Chromaster System Managerの紹介
河原井直美 伊藤正人
戸島浩史……………21
- ・原子吸光法による環境試料中セシウムの分析
三浦和代 山本和子 米谷明……25
- 学会ミニファイル……………28
- テクニカルデータ発行ミニファイル……33
- トピックス
- ・東京ソリューションラボ開設……………35
- 新製品紹介
- ・平沼全有機炭素測定装置TOC-2300……36

提案されており、これらを用いた分析操作の信頼性の確認などに、組成標準物質が重要な役割を果たしている¹⁾。

一方、標準物質の信頼性や化学分析などの測定結果の信頼性確保においても、国際的なルールへの対応が求められている。具体的にはISO/IEC17025(試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)やISO Guide 34(標準物質生産者の能力に関する一般要求事項)などを認定の基準とする試験所認定制度によって、測定結果や標準物質の信頼性の確保が図られている。これらの認定制度や信頼性の確保という観点で、前述のトレーサビリティ、不確かさなどが重要なキーワードとなっている。現在、トレーサビリティの明確な純物質系標準物質として計量法計量標準供給制度(JCSS)により供給されている標準物質がある²⁾。また、組成標準物質については、(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター、(社)日本分析化学会などから各種の認証標準物質が供給されており²⁾、日本国内のみならず国外でも積極的な取り組みが行われている。

また、現在、国際的にも信頼性確保に向けた様々な対応が行われており、関連する国際文書の改定作業も進められている。標準物質にとって重要となる国際文書としてISO/REMCO(国際標準化機構/標準物質委員会)において文書作成と改定作業が行われてきたISO Guide30~35がある。このうち、2006年には、ISO Guide35が改定され、対応JISであるJIS Q 0035も改定された。また、ISO Guide 34も2009年に改定され、現在対応JISの改定手続きが進められている。残りのISO Guide30, 31, 32, 33についても今後、改定等の検討が進められるものと思われる。

さらに、標準物質にとってトレーサビリティ、不確かさは、非常に重要な要素となっている。トレーサビリティの確立に不可欠である不確かさについては、ISO等7機関を中心に作成されたGUM(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)が国際的な文書となっていたが、このGUMは、2009年にISO/IEC Guide 98-3として発行され、より重要な文書となった。また、不確かさやトレーサビリティを含め、様々な計量・計測に関する用語集であるVIM(International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology)も改定作業が行われ、2007年にISO/IEC Guide 99として発行された。

一方、これら文書類とともに標準物質の信頼性の確保を図る観点から国際度量衡委員会の下に設けられた物質質量諮問委員会(CCQM)を中心として行われている基幹比較(Key Comparison)がある。具体的にはCCQM内に無機分析、ガス分析、有機分析、電気化学分析など7つのワーキンググループ(WG)が設けられ、その各WG内で各国の計量標準の同等性や技術能力を比較する基幹比較が実施されている。CCQMに直接参加しない場合、各地域や経済圏ごとの地域計量機関内での国際比較に参加することとなる。我が国はCCQMでの活動を行うとともにアジア太平洋計量計画(APMP)でも活動しており、CCQMやAPMP内での国際比較を通して、JCSS標準物質やNMIJ CRMは国際的な信頼性の確保が図られている。

このように、標準物質はその役割がますます重要となるとともに、その信頼性確保に向けた様々な対応が求められている。標準物質は、ある特定の範囲内で通用すればよいという時代から、国際的に認知された方法に基づいて製造、値付けされ、その素性が明確なものでなければ、世界には通用しない時代へと変化しつつある。このためにも使用者、供給者、関係機関の国際的観点での対応が今後一層重要になるものと考えられる。

文 献

- 1) 山本和子, 坂元秀之, 米谷明, 白崎俊浩; Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 61, 260-267 (2007).
- 2) 四角目和広; ぶんせき, 11, 562-570 (2010).

著者略歴

四角目 和広 (しかくめ かずひろ)

1957年11月生まれ

所属(現職)

一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所 化学標準部長

学 歴

1981年 3月 宇都宮大学工学部 卒業

2004年 3月 横浜国立大学大学院工学府修了 博士(工学)

職 歴

1981年 4月 財団法人化学品検査協会 入所(現, 一般財団法人化学物質評価研究機構)

2009年 8月より現職

研究内容

無機成分の微量分析, 標準物質開発, 測定結果の信頼性評価, 不確かさ評価

委 員

計量士国家試験委員

日本工業標準調査会臨時委員(一般化学技術専門委員会委員)

TEMを用いたSi MOS界面ラフネスに与えるひずみの効果の解析

Analysis of strain effects on surface roughness scattering mobility in Si MOSFETs by TEM

高木 信一¹ 趙 毅² 竹中 充³ 松本 弘昭⁴ 佐藤 岳志⁴ 小山 晋⁵

1. はじめに

Si MOSFETの電流駆動力を決めるSi反転層移動度は主にフォノン(格子)散乱, クーロン(不純物)散乱, 界面ラフネス散乱の3種類の散乱機構で決定される¹⁾。ここで, MOSFETのスケーリングと共に, 基板濃度が増加すると, 素子動作時の実効電界が増加するため, MOSFETの実動作時の移動度は, 界面ラフネス散乱に支配されるようになるため, 界面ラフネス散乱の定量的な理解は極めて重要となっている。ここで, 界面ラフネス散乱とは, SiO₂/SiのMOS界面が真に平坦ではなく, ランダムな原子層レベルの凹凸が存在するため, この凹凸が散乱ポテンシャルとして働き, MOS反転層中のキャリアの運動を妨げる散乱機構である²⁾。ここで, キャリアの散乱を引き起こす凹凸は, 電子の波長と同等のサイズであることから, サブ nmから数 nmのオーダーの周期と高さを持ったMOS界面の凹凸の評価が必要である。この界面ラフネス散乱は, 定量的にはSi/SiO₂界面凹凸の自己相関関数 $\Delta(r)$ によって記述され, これまでの多くの解析では, $\Delta(r)$ は, 二つのパラメータ, Si/SiO₂界面凹凸の高さ Δ と相関長 L によって, 近似的に記述されることが多い。デバイス状態でのMOS界面の形状を損なうことなく, その界面凹凸の高さや相関長を評価する方法としては, 透過電子顕微鏡(TEM)によるMOS断面観察がほぼ唯一の手法であり, これまでも, TEM画像を用いて, 実際のMOS界面凹凸の観測結果が報告されてきた³⁾。

しかしながら, これまでの評価では, Δ や L の値を大まかに決定するに留まっており, 用いられたTEM画像そのものも, MOS界面の凹凸を定量的に評価できるだけの測定精度を持たないものであった。そこで今回, 高精度・高分解能のTEM画像を, 画像処理の技術を取り込んで取得すると共に, この高精度のTEMデータからMOS界面の凹凸の形状を直接抽出し, この実測の凹凸形状を用いて, キャリアの散乱ポテンシャルを求める方法を提案する⁴⁾。更に, 今回の評価では, 通常のMOS界面に加えて, Siに引張りひずみが印加された基板を直接酸化することによって得られるひずみSi



高木 信一

趙 毅

竹中 充

MOS界面を用いた。我々の最近の研究結果から, ひずみSi MOS界面をもつMOSFETにおいては, 界面ラフネス散乱の変調に起因するものと思われる移動度の向上が観測されている^{5, 6)}。この移動度の変化が, 上記のTEMによる界面凹凸および凹凸形状による散乱ポテンシャルの評価と合致するかどうかを定量的に調べることで, 本提案手法の妥当性を定量的に評価する。

2. ひずみSi MOSFETの構造と移動度

Siチャネルに応力を導入することにより移動度を高めるひずみSi技術は, 90 nmテクノロジーノードで初めて実用化されて以来, MOSFET性能向上技術として, 今後のLSiにおいても不可欠の技術と認識されている⁷⁾。最近, 引張りひずみを有するひずみSi基板を, 直接酸化することにより形成したMOS界面では, 表面ラフネス散乱が支配的と考えられる高電界領域において, 電子移動度が向上することが実験的に見出されている^{5, 6, 8, 9)}。しかしながら, この引張りひずみが, MOS界面の凹凸を変調しているのかどうかを直接評価した例はこれまでになかった。そこで本研究では, 緩和SiGeバッファを有する引張りひずみSi MOSFETを用いて, 実験を行った。デバイスの構造をFig. 1に示す。バッファSiGe中のGe濃度は10%–40%であり, 基板のGe濃度に比例してひずみ量が増大する。ここで, 用いたゲート酸化膜は, 800℃でのドライ熱酸化膜である。

MOS反転層移動度は, 十分低温では温度に依存せず, この温度領域での高N_s(表面キャリア濃度)領域の移動度は, 表面ラフネス散乱により決定されていると考えられる。Fig. 2に, ひずみなしSi nMOSFETと基板Ge濃度10–40%の二軸引張りひずみSi nMOSFETの表面ラフネス散乱移動度のN_s依存性を示す。ひずみの印加とともに, 移動度が増大していることがわかる。一

1 東京大学大学院 工学系研究科 教授 工学博士

2 東京大学大学院 工学系研究科 研究員(現在 南京大学 電子工学科教授)工学博士

3 東京大学大学院 工学系研究科 准教授 工学博士

4 日立ハイテクノロジーズ モノづくり統括本部 那珂地区生産本部 グローバルアプリケーションセンタ

5 日立ハイテクノロジーズ モノづくり統括本部 那珂地区生産本部 システム設計部

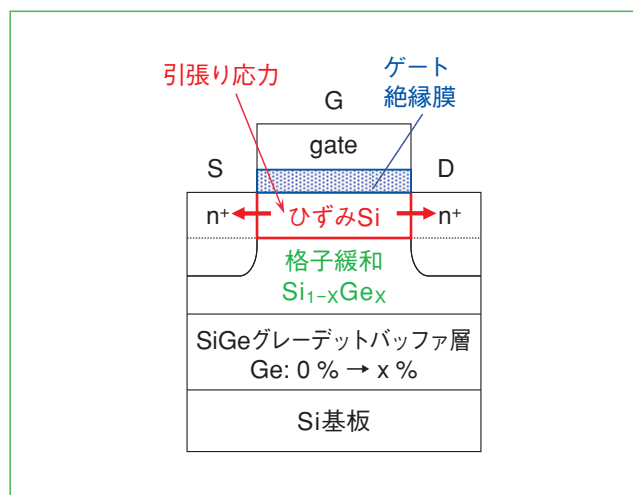


Fig. 1 二軸引張りひずみSi MOSデバイスの構造図

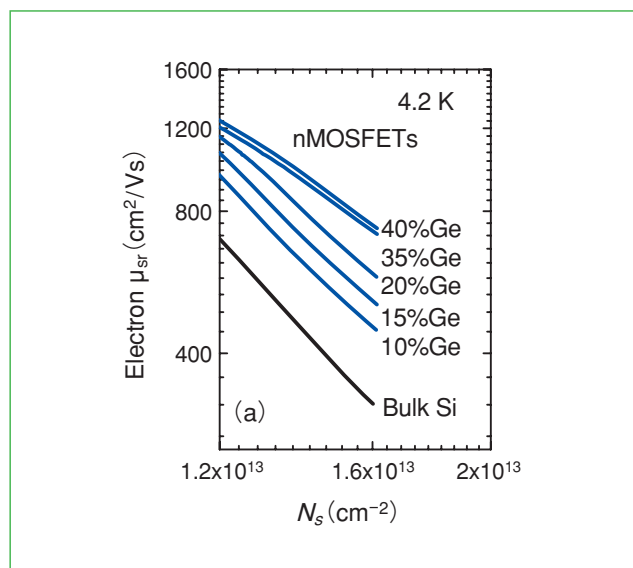


Fig. 2 ひずみなしSi nMOSFETと基板Ge濃度10～40 %の二軸引張りひずみSi nMOSFETの表面凹凸散乱移動度

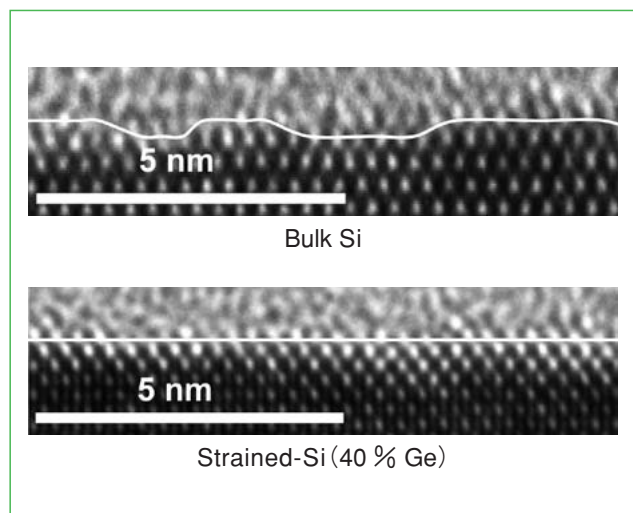


Fig. 3 Ge濃度40 %の二軸引張りひずみSi MOS界面とひずみなしSi MOS界面の断面TEM写真

方、二軸引張りひずみSiのMOS界面とひずみなしSi MOS界面を、断面TEM観察した結果を、Fig. 3に示す。TEM写真の肉眼による観察でも、ひずみを印加することで、MOS界面凹凸の高さがやや減少していることが確認でき、ひずみの印加で界面凹凸が低下していることを、定性的に裏付ける結果となっていることが分かる。

3. 直接測定による表面ラフネス量を用いた表面ラフネス散乱移動度の再現

更に定量的な解析を行うため、高精度TEMによってMOS界面の凹凸を測定し、そのデジタルデータに対して、自己回帰法を適用して、Si/SiO₂界面の自己相関関数を実験的に決定し、移動度を算出して、実験結果を再現できるかどうかを調べる。ここで、移動度に直接影響を与える界面凹凸の物理量は、Si/SiO₂界面の自己相関関数である。本評価では、これまで行われている解析のように、自己相関関数の関数系の仮定を置かず、TEM像から直接、自己相関関数を数値的に決定し、ラフネス散乱移動度を計算することを試みる。

まず、TEM画像データをデジタル化して、界面に平行方向の距離を変数とした界面凹凸の一次元データを抽出する必要がある。このために、高精度・高分解能のTEM画像を取得することに加え、測定TEM画像データに対して、Si基板の結晶格子の周期性を利用した画像処理を行い、収差の影響など測定に起因する画像の変形などの影響を取り除く処理を行った。更に、Fig. 4に示すように、画像の輝度データからMOS界面の位置を決定し、MOS界面に平行方向の各位置に対す

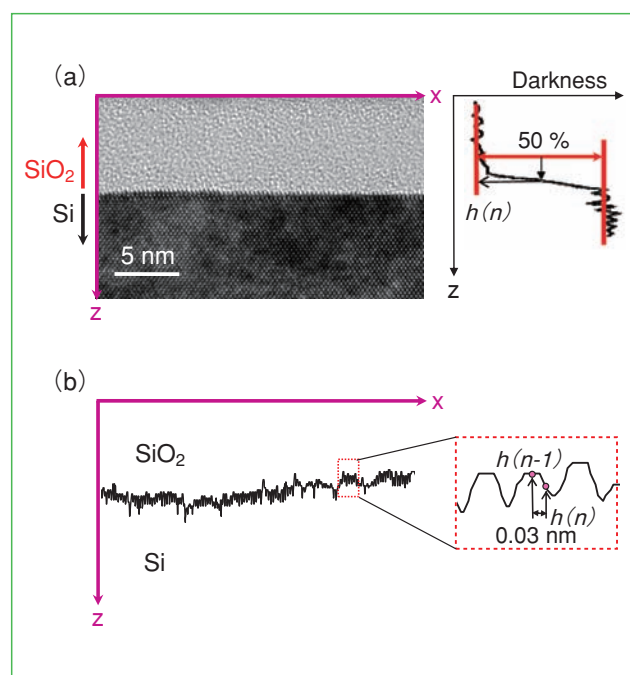


Fig. 4 TEMデータからのMOS界面位置の抽出

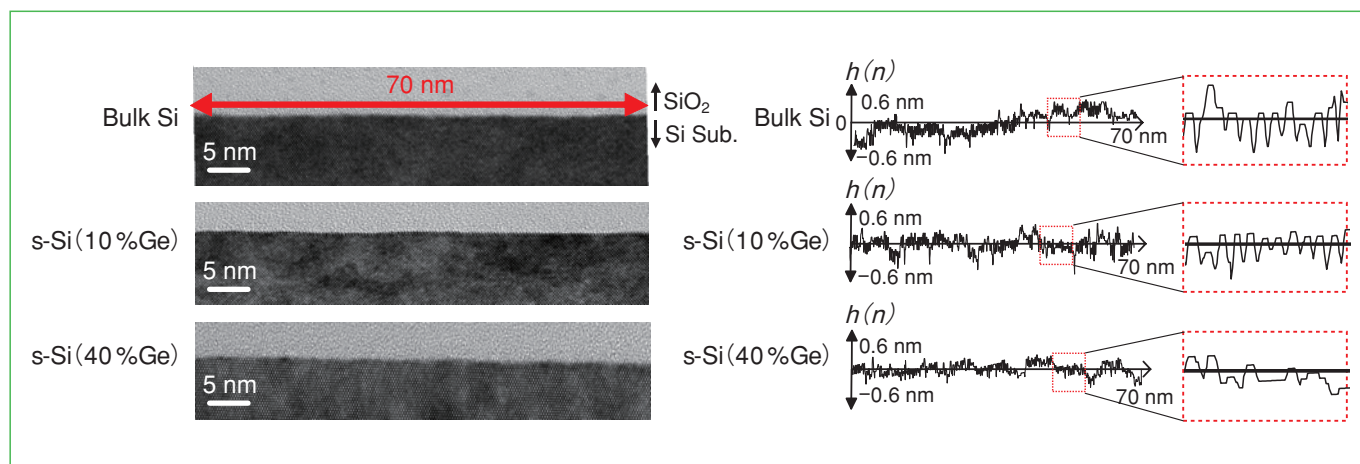


Fig. 5 ひずみなし及びGe濃度10 %、40 %のひずみSi MOS界面のTEM写真と界面凹凸形状抽出の結果

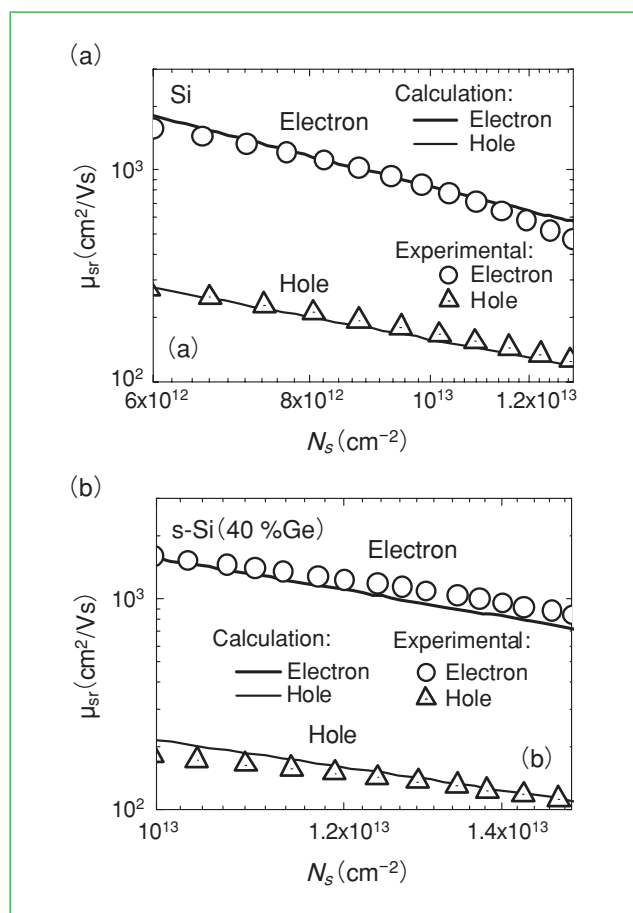


Fig. 6 実測のTEMデータから抽出した凹凸を用いて計算した電子と正孔のラフネス散乱移動度と実験結果の比較。(a) ひずみなしMOSと(b) Ge濃度40 %相当のひずみMOS両方を示されている。実線は計算結果、シンボルは実験結果である。

るMOS界面の高さを決定する。ひずみなし及びGe濃度10 %、40 %相当のひずみSi MOS界面でのTEM写真と界面凹凸形状抽出の具体的な結果をFig. 5に示す。この図からも、ひずみの印加によって、ラフネスの高さが減少し、変動の周期も変化していることが見て取れる。このMOS界面位置の数値から、MOS界面に平行方向に沿った凹凸の一次元データを決定することができる。

ここで、 $h(n)$ は第 n 点目のSi/SiO₂界面ラフネスの高さであり、横軸 x 方向のステップは、TEMの解像度から決まる。また、界面の平均位置である $h=0$ の点は、最小二乗法により決定した。

自己相関関数は、この数値データのフーリエ変換によって求めることができる。本研究では、数値的なノイズを極力抑えることができる自己回帰法を用いて、自己相関関数を決定し、移動度を求めた。但し、ここで注意すべき点は、TEMサンプルには有限の厚みがあるため、TEM測定で得られた画像では、Si/SiO₂界面の凹凸が厚み方向に平均化されることである。この結果、TEM画像から決定される凹凸は、真の試料の凹凸よりも小さくなる。これは、Projection効果³⁾と呼ばれており、実際のラフネス移動度の絶対値と定量的に比較する際には、この効果を考慮して、自己相関関数の修正を施すことが必要となる。ここでは、ラフネス散乱移動度の実験値と計算値が、電子と正孔共に統一的に説明できるよう、電子と正孔に共通の自己相関関数の修正因子を導入した。実際に、TEMサンプルの厚さを系統的に変えて、本方法によって実験的に得られる凹凸の大きさのサンプル厚依存性を定量的に評価しており、今回の移動度の計算における修正因子が、妥当な値であることを確認している¹⁰⁾。

Fig. 6に、実測のTEMデータから抽出した凹凸を用いて計算した電子と正孔のラフネス散乱移動度と実験結果の比較を示している。ここで、Fig. 6 (a)は、ひずみなしSi MOSFETの場合、Fig. 6 (b)は、ひずみSi MOSFETの場合である。実線は計算結果、シンボルは実験結果を意味している。図から分かるように、計算結果は、電子と正孔の両方の実験結果に対して、極めて良く一致している。この結果から、TEMデータから直接抽出した界面凹凸の実験値を用いることによって、表面ラフネス散乱移動度の絶対値が再現できると共に、二軸引張りひずみによる移動度の変化が、定量的に説明できることが明らかとなった。以上のことから、

MOSFETの性能を決める重要なファクターであるMOS界面凹凸の定量的な評価に、高精度のMOS界面の断面TEM評価とその画像データの解析が、極めて有効な評価手法となる、と結論づけることができる。

4. おわりに

Si MOS界面の凹凸に起因する散乱で決定されるSi MOS反転層移動度の挙動を定量的に明らかにするために、MOS断面のTEM画像から界面形状を直接求め、その数値データを使って表面ラフネス散乱移動度を決定する新しい評価手法を提案した。ここでは、凹凸形状の変調と移動度の関係を定量的に関係づけている、界面凹凸形状の自己相関関数が、高精度TEMから取得できる実際のSi/SiO₂界面形状データから、直接決定される。本手法を、通常のSi MOS界面、および二軸引張りひずみが印加されているSiに形成されたMOS界面のそれぞれに適用して、評価を行ったところ、MOS界面の凹凸は、二軸引張りひずみの印加により低減すること、界面凹凸の数値データから求められた移動度は、電子と正孔ともに実験結果と良い一致を示すことが分かり、ひずみ印加によるMOS界面凹凸の変化によって、ひずみ印加による移動度の変化が定量的に説明できることが、明確になった。

以上のことから、高精度・高分解能のTEM評価とその画像データの解析手法は、MOS界面凹凸や界面ラフネス散乱移動度に対して、極めて有効な評価手法となることが、明らかとなった。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号：20246055)に及びJSPSの助成により行われた。また、低温測定にご協力をいただいた東京大学の横山正史氏、中根了昌氏、TEM観察にご協力をいただいた日立ハイテクノロジーズの中澤英子氏、柿林博司氏、池野昌彦氏、渡辺健二氏に、深く感謝する。

文 献

- [1] S. Takagi, A. Toriumi, M. Iwase, and H. Tango, IEEE Trans. Electron Devices, 41 (1994) p. 2357
- [2] Y. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2 (1974) p. 367
- [3] S. M. Goodnick, D. K. Ferry, C. W. Wilmsen, Z. Liliental, D. Fathy, and O. L. Krivanek, Phys. Rev. B, 32 (1986) p. 8171
- [4] Y. Zhao, H. Matsumoto, T. Sato, S. Koyama, M. Takenaka, and S. Takagi, IEEE Trans. Electron Devices, 57 (2010) p. 2057
- [5] Y. Zhao, M. Takenaka, and S. Takagi, Tech. Dig. IEDM (2008) p. 577
- [6] Y. Zhao, M. Takenaka, and S. Takagi, IEEE Electron Device Lett., 30 (2009) p. 987
- [7] 高木信一, 応用物理, 9月号, 74 (2005) p. 1158
- [8] M. V. Fischetti, F. Gamiz, and W. Hansch, J. Appl. Phys., 92 (2002) p. 7230
- [9] O. Bonno, S. Barraud, D. Mariolle, and F. Andrieu, J. Appl. Phys., 103 (2008) 0637151-9
- [10] Y. Zhao, H. Matsumoto, T. Sato, S. Koyama, M. Takenaka and S. Takagi, J. Electrochem. Soc., 159 (2012) H57

はやぶさ探査機の回収したイトカワ塵試料の 走査透過電子顕微鏡観察

Scanning transmission electron microscopy of Itokawa dust particles recovered
by the Hayabusa spacecraft

野口 高明*

1. はじめに

火星と木星の軌道の間には、47万以上もの小惑星が存在する¹⁾。小惑星は小さな天体であり、形成後地質学的には短時間で冷却するので、太陽系初期の出来事を凍結している。小惑星のなかには、地球の軌道に近づいたり交差したりする軌道を持つ近地球型小惑星とよばれるものがあり、小惑星イトカワはそのひとつである。小惑星はスペクトルの形態、色、アルベド(反射能)などによって20余りのスペクトル型に分類されている²⁾。イトカワは近地球型小惑星に多いS型に属する³⁾。

一方、他の天体のかけらが大気圏突入時に破壊されずに地表まで到達した物質が隕石である。H, L, LLコンドライト隕石の3種類をまとめて普通コンドライトといい、全隕石の80%以上を占める。いくつかの隕石(多くは普通コンドライト)については軌道が求められており、それらはすべて、遠日点が小惑星帯に達する楕円軌道をもつ⁴⁾。このことは、隕石のほとんどが近地球型小惑星起源であることを示唆している。近地球型小惑星の多くはS型小惑星であることを考慮すると、普通コンドライトの多くはS型小惑星起源と考えられるが、普通コンドライトの反射スペクトルはS型小惑星のものとは一致しない⁵⁾。その原因として、小惑星表面が惑星間空間に曝露されている間に、太陽風や太陽エネルギー粒子の照射、微小隕石の衝突などによって、小惑星表面物質のごく表層が変化する宇宙風化が考えられている⁵⁾。

月表面に存在する細粒の粉体状物質である月ソイル試料の研究から、月の宇宙風化においてスペクトル形状の変化を担っているのは、試料のごく表面に存在する金属鉄ナノ粒子であることが示されている⁶⁾。イトカワでも月と同様の宇宙風化によって金属鉄ナノ粒子が形成されていると仮定すると、イトカワは宇宙風化を受けたLLコンドライトの物質であると推測されていた^{3,7)}。実際、はやぶさ試料初期分析により、イトカワはLL5-6コンドライトによく似た物質から作られていることが明らかになった⁸⁾。はやぶさ試料初期分析においては、特に小惑星イトカワでの宇宙風化はどのようなものか、月と同じ微細構造を持つのか調べるのが筆者らの担当であった。この研究では、株式会社日立ハイテクノロジ

ーズのご支援をいただくことで、よい結果を得ることができた⁹⁾。本稿では、このイトカワにおける宇宙風化の研究について紹介する。

2. 実験条件

月ソイルの宇宙線照射年代は 10^6 から 10^8 年と考えられている¹⁰⁾、イトカワ表面の物質の宇宙線照射の期間はそれよりもずっと短いと考えられる。実際、本研究と並行して行われた希ガス同位体分析によると、回収された微小粒子がイトカワのごく表層にいた期間は数百年程度とされる¹¹⁾。これらを考慮すると、イトカワの試料の宇宙風化層の厚さは月試料よりも薄く、形成されている金属鉄ナノ粒子の数密度は月試料よりも低く、それらの大きさはより小さいと予想される。そのため、宇宙風化研究用のSTEM試料は、ごく表面の微細構造やその中に含まれるナノ粒子の結晶性をできる限り変化させずに準備しなくてはならない。鉱物のように硬い物質から電子線を十分に透過する100 nm以下の厚さの試料を取り出すには、近年では集束イオンビーム(FIB)を用いる場合が多い。しかし、火星隕石のカンラン石中の金属鉄ナノ粒子が、FIBで薄膜試料作成中に酸化したという報告¹²⁾もあるため、試料作成の主な手段としては超薄切片法を用いた。一部試料については、FIBで準備した試料も用いて、超薄切片と試料極表面の微細組織の比較も行った。

はやぶさ探査機がサンプリングを行ったのは、数mmから数cmの小礫が敷き詰められたように存在するMUSES-C領域である¹³⁾。MUSES-C領域での試料採集は2回行われており、本研究で使用した試料は2005年11月26日に行われた2回目のタッチダウン時に採集された。宇宙風化の研究に使用したイトカワ塵粒子12試料は、平均径30から150 μm の微小な粒子である(図1)。地球大気に曝されることで、ごく表面組織にどのような違いが生じるか、3種類の試料を用いて比較を行った。4試料は包埋から以降、超薄切片作成などすべての過程を窒素雰囲気で行い、さらに、試料をSTEMに挿入する際には雰囲気遮断ホルダを使用した。5試料は大気中で超薄切片作成を行った。ただし、通



野口 高明

* 茨城大学理学部 教授、理学博士

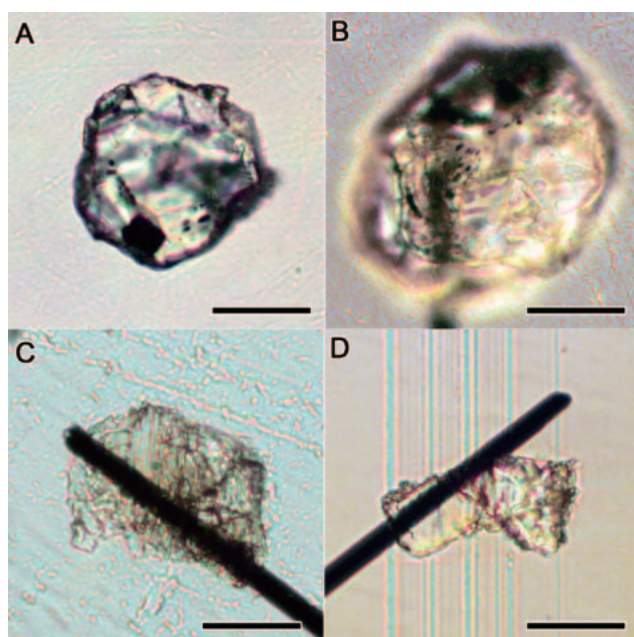


図1 本研究で使用したイトカワ塵粒子(一部)の光学顕微鏡写真
A: RA-QD02-0035, B: RA-QD02-0042,
C: RA-QD02-0009, D: RA-QD02-0050
スケールバーは20 μ mである

常の超薄切片作成で超薄切片を浮かせる液体に用いる純水のかわりに、金属鉄ナノ粒子の酸化を防ぐため、脱水エチレングリコールを用い、切削後は速やかに真空デシケータで保管した。各試料の 대기への曝露時間は数時間である。1 試料は、他大学で1 か月間通常の大気中で保管された試料を用いて、5 試料と同じ方法で超薄切片を準備した。5 試料のうち1 つは、超薄切片を切り出した残りからリフトアウト法で試料を取り出し、TEM試料をFIBで準備した。また、1 試料は、研磨断面薄片から試料をリフトアウトし、TEM試料を準備した。ウルトラミクロトームはReichert-Nissei Ultracut N, STEMは球面収差補正機能を搭載したHitachi HD-2700, FIB試料作成はFB-2200を使用した。特に、HD-2700の特徴である高分解能の高角度散乱暗視野像(HAADF-STEM像)を用いることで、試料のごく表面に存在すると考えられる鉄に富むナノ粒子が白い微細な点として観察できると予想した。実際、リハーサル分析で月ソイル試料のごく表面に存在する金属鉄ナノ粒子を観察したところ、微細なナノ粒子をHAADF-STEM像では容易に観察できた。

3. イトカワ塵試料のSTEM観察

イトカワ塵粒子の主要な珪酸塩鉱物はカンラン石、斜方輝石、Naに富む斜長石である。これらのごく表面に注目してSTEMで観察し、組織・構造の変化を調べた。より小さな粒子が塵粒子表面に多量に付着している場合、ナノ粒子を産するような顕著な表面の変化は見られなかった。また、ナノ粒子を産する表面層が見られた塵粒子表面に付着しているより小さな粒子には、顕

著な表面の変化は見られなかった。窒素雰囲気中で切削した超薄切片と数時間大気に触れた超薄切片とを使い、ごく表面付近の断面の切片をSTEMで観察しても両者で顕著な組織の差は見られなかった⁹⁾。さらに、大気中で1 か月保管されていた試料からも、少なくとも一部には0.206 nmの格子縞を示すFeに富むナノ粒子が観察された。 α -Feの(110)面の面間隔は0.203 nmであり、上述のナノ粒子は金属鉄である可能性が高い。イトカワ塵粒子においては、金属鉄ナノ粒子は、部分的に非晶質化した Fe^{2+} を含む珪酸塩鉱物中に存在する。このため、試料が大気と接触しても、金属鉄ナノ粒子が速やかに酸化されるわけではないと考えられる。そのため、数時間程度大気に触れただけでは金属鉄ナノ粒子はほとんど酸化されず、窒素雰囲気中で切削した超薄切片との間に組織の違いが見られなかったのであろう。

このナノ粒子を含む表面層(宇宙風化層)の厚さは、30~60 nmであり、月ソイル粒子の宇宙風化層の典型的な厚さの範囲と重なる⁶⁾。しかし、月ソイル粒子の宇宙風化層の場合とは違って、イトカワ塵試料表面のFeに富むナノ粒子を産する表面層を明視野像で発見するのはかなり難しく、ナノ粒子の探索には高分解能HAADF-STEM像は非常に有効であった。Feに富むナノ粒子は予想通り微細な白い点として観察され、それらのほとんどは直径1 から2 nmであった。BF-STEM像ではFeに富むナノ粒子(暗い点として観察される)を見出すのが非常に難しかった原因の一つとして、超微粒子と周囲の相対的なコントラスト差の違いが考えられる。月ソイル試料のBF-STEM像場合、暗い

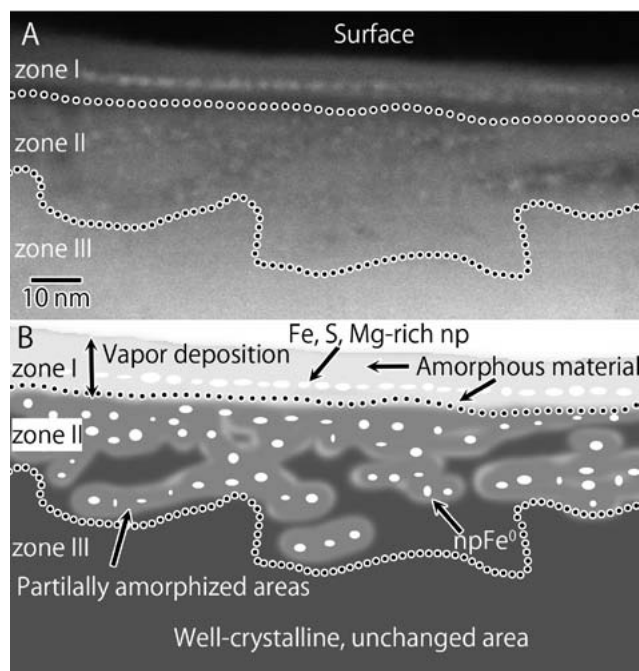


図2 イトカワ塵粒子RA-QD02-0042に含まれる低Ca輝石の表面付近断面のHAADF-STEM像と宇宙風化層の構造の模式図
A: HAADF-STEM像 B: 模式図
Zone IからIIIは本文を参照

微粒子(金属鉄ナノ粒子)が比較的明るい一様な非晶質微小点像をもつ物質(非晶質珪酸塩)中に観察される。そのため、月ソイル粒子の金属鉄ナノ粒子の格子像を得るのも容易である。一方、イトカワ塵試料では、Feに富むナノ粒子は、 Fe^{2+} を多く含むカンラン石や低Ca輝石にのみ発達しており、かつ、これらの鉱物の格子縞がナノ粒子の格子縞に重なるため、明視野像でナノ粒子を確認するのが難しくなったのだと考えられる⁹⁾。

図2に、 Fe^{2+} を多く含むカンラン石や低Ca輝石表面に形成されていた、Feに富むナノ粒子を産する宇宙風化層のHAADF-STEM像の例と、その構造の模式図を示す。宇宙風化層は、ごく薄い非晶質の最表層(zone I)と、その下の金属鉄ナノ粒子が多数存在するがホストの鉱物の格子縞が見える領域(zone II)の2層からなる。Zone Iの厚さは5~15 nmであり、厚さ10~15 nmある場合は、Fe, S, Mgに富む超微粒子が密に並んだ層が含まれていることが多い⁹⁾。Fe, S, Mgに富む超微粒子が密に並んだ層を追跡していくと、その層から表面側が失われている場合がしばしば観察された。このことは、zone Iは層間剥離しやすいことを示唆している。このzone Iは、Naに富む斜長石のごく表面にも観察される。その薄さを別にすれば、鉱物種に関わらず存在する。Fe, S, Mgに富む超微粒子を包有している非晶質珪酸塩物質には少量のNa, Al, Kが含まれる。なお、S, Na, K, Alはカンラン石には含まれず、S, Na, Kは斜方輝石には含まれず、Fe, S, Mgは斜長石には含まれない。Zone IIは、 Fe^{2+} を多く含むカンラン石や低Ca輝石にのみ見られる。結晶格子が部分的に非晶質化し、金属鉄ナノ粒子が包有されている。斜長石の場合、zone IIに相当する部分にはFeに富む超微粒子は存在しない。なお、zone IIIは未変化の鉱物である。

図3に、同一試料から作成した超薄切片試料とFIB-リフトアウト法で準備した試料のHAADF-STEM像を示す。どちらの方法を用いても観察される組織には大きな違いはない。ただ、FIBで準備した試料では宇宙風化層中のナノ粒子の格子像を観察することは難しい。これは、FIB加工時に形成されるダメージ層によるコントラストの低下が原因と考えられる。このため、火星隕石で報告されているような金属鉄ナノ粒子の酸化が起きているかどうかは確認できておらず、その検討は今後の課題である。

イトカワ塵粒子で、表面により小さな粒子が多数付着しているものは、粒子表面にナノ粒子を含む層を見出すことができなかったが、必ずしも、これらの粒子表面が全く変化していないことを意味するわけではない。なぜなら、表面にごく薄い層が形成されていたとしても、粒子表面を正確にedge-onになるように傾斜し、ごく表面の観察・分析を行わない限り、その存在は見いだせないと考えられるからである。2軸傾斜ホルダを使い、ナノ粒子が見られなかった粒子のごく表面をedge-onで観察したところ、ナノ粒子を含む宇宙風化層を持たないイトカワ粒子の場合でも、厚さ2から3 nmというごく薄い表面層を持つことが見出された¹⁴⁾。図4にそうした粒子のカンラン石の表面付近のHAADF-STEM像を示す。表面には、カンラン石よりも暗く見える厚さ約2 nmの薄層が存在する。その化学組成は直下のカンラン石とは異なり、Siに富み、Mg, Fe以外に、Ca, K, Na, (Cl), Alを含んでいる。この薄層の化学組成は、ナノ粒子を産する宇宙風化層における領域IのFe, S, Mgに富むナノ粒子を含む非晶質珪酸塩とよく似ている。また、直下のカンラン石はこの薄層の直下まで結晶性が良いが、この薄層は非晶質である。

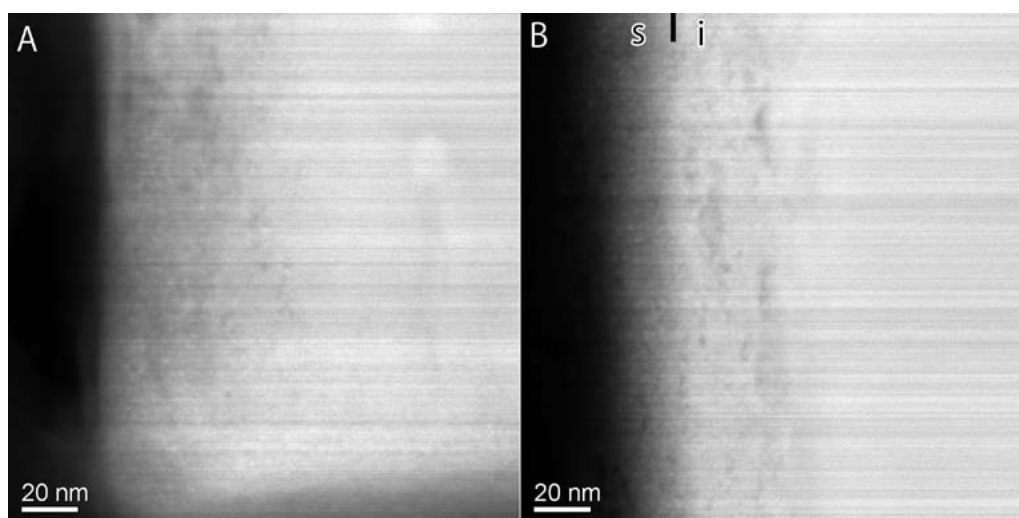


図3 イトカワ塵粒子RA-QD02-0032に含まれるカンラン石の表面付近断面のHAADF-STEM像
A：超薄切片法で準備した試料 B：FIB-リフトアウト法で準備した試料
この試料は試料表面がedge-onになっていないため、試料表面が斜めに見える
試料表面と断面(内部)の境界をsとiではさんだ縦棒で示した

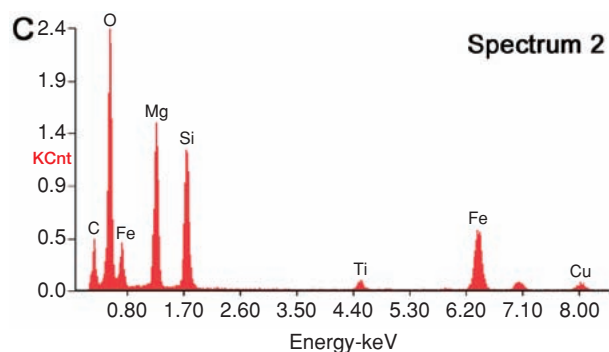
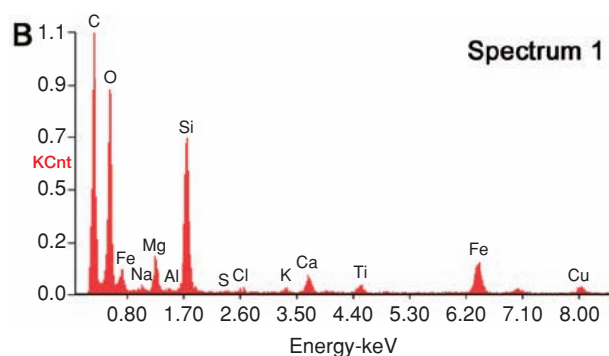
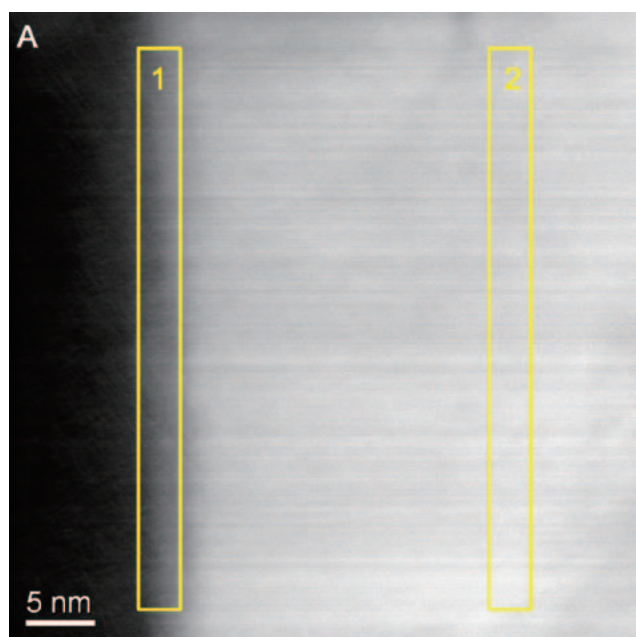


図4 イトカワ塵粒子RA-QD02-0050に含まれるカンラン石の表面に存在するごく薄い再凝縮物層
A: HAADF-STEM像
BとC: 図Aの長方形の領域1と2のEDXスペクトル
Tiのピークはサンプルホルダ由来, またCuのピークはTEMグリッド由来である

4. イトカワにおける宇宙風化

次に, 初期分析で観察した12個のイトカワ塵試料の表面付近の組織から, 小惑星イトカワにおける宇宙風化がどのように進行しているかを検討する。3章で述べたように, カンラン石や低Ca輝石の格子縞が表面までほとんど乱されていない塵粒子の場合でも, それらの鉱物の表面には, 厚さ2から3 nmの非晶質珪酸塩薄層が存在している。この薄層は, 斜長石, カンラン石, 輝石を混合したような化学組成を持っており, これらの鉱物から放出された物質によって薄層が形成されたと考えられる。太陽風による鉱物表面のスパッタリングとスパッタリングされた物質の再凝縮が, この薄層の形成機構として最も可能性が高い。また, 微小隕石の高速衝突による局所的な加熱・蒸発・再凝縮が次に可能性の高い形成機構である。最表面層の直下でも宿主鉱物の結晶構造が破壊されていないことから, 太陽風への曝露期間は非常に短かったと考えられる。おそらく, この薄層形成がイトカワにおける宇宙風化によって鉱物表面に起きる最初期の変化であろう。

さらに長期間惑星間空間に曝露されると, 最表面の再凝縮層はより発達し, また, 太陽風(特に太陽風中の陽子)のインプラネーションによる鉱物中の Fe^{2+} の還元が起きるようになって考えられる。図3のzone Iは5から15 nmの厚さがあり, 図4の再凝縮薄層より進んだ段階を示していると考えられる。再凝縮層の厚さが10から15 nmある場合に, Fe, S, Mgに富むナノ粒子の層がしばしば含まれることから, Fe, S, Mgに富むナノ粒子の形成にはある程度宇宙風化が進む必要があると考えられるが, 凝縮物層が含むSの量が増加するだけではFe, S, Mgに富む超微粒子が層状に形成されるかどうかは不明であり, その形成機構の解明は今後の課題である。

月ソイル試料の場合, 金属鉄ナノ粒子は非晶質珪酸塩に包埋されている。Feを含まない斜長石の表面にもこの金属鉄ナノ粒子を含む非晶質珪酸塩層が存在することから, 再凝縮物であると考えられている⁹⁾。一方, イトカワ塵粒子では, Fe^{2+} を多く含む鉱物が部分的に非晶質化した部分にのみ金属鉄ナノ粒子は存在する(1のzone II)。Zone IIの形成機構として, 太陽風中の陽子や重イオン, あるいは, 太陽エネルギー粒子中の陽子などがインプラネーションされて Fe^{2+} を含む鉱物の結晶構造が破壊され, さらに, Fe^{2+} イオンの還元と金属鉄ナノ粒子の形成を起した可能性が高いと考えられる。カンラン石に He^+ をインプラネーションすることで金属鉄を形成できることは実験的に確かめられているが¹⁴⁾, 実際にzone IIにおける Fe^{2+} の還元作用に最も貢献したのはどの程度のエネルギーを持ったどのような荷電粒子なのか明らかにすることは, 今後の検討課題である。

5. おわりに

小惑星イトカワから持ち帰られた塵粒子のごく表面が、粒子の内部とどのように異なった構造を持つか、STEMを使って観察することができた。それらの特徴は、小惑星イトカワにおける宇宙風化作用には太陽風が大きな役割をはたしていそうであることを示している。しかし、スパッタリング、Fe, S, Mgに富むナノ粒子形成、 Fe^{2+} に富む鉱物の部分的な非晶質化と Fe^{2+} の還元それぞれの過程で主要な役割を担っている荷電粒子の種類とエネルギーの関係を解明するのは今後の課題である。それには、いろいろなエネルギーを持った各種荷電粒子の鉱物への照射実験と、実験産物の詳細なSTEM観察が必要となるであろう。

文 献

- 1) IAU Minor Planet Center:
<http://www.minorplanetcenter.net/>
- 2) C. R. Chapman, D. Morrison, B. Zellner: *Icarus*, 25, 104 (1975)
- 3) R. P. Binzel et al.: *Meteorit. Planet. Sci.*, 36, 1167 (2001)
- 4) J. T. Wasson: "Meteorites", p. 267 (1985), (W. F. Freeman and Company, New York)
- 5) C. R. Chapman: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32, 549 (2004)
- 6) L. P. Keller and D. S. McKay: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2331 (1997)
- 7) M. Abe et al.: *Science*, 312, 1334 (2006).
- 8) T. Nakamura et al.: *Science*, 333, 1113 (2011)
- 9) T. Noguchi et al.: *Science*, 333, 1121 (2011)
- 10) A. Basu: *Proc. Lunar Planet. Sci.*, 8, 3617 (1977)
- 11) K. Nagao et al.: *Science*, 333, 1128 (2011)
- 12) 三河内岳, 栗原大地, 笠間丈史: 遊星人, 20, 161 (2011)
- 13) H. Yano et al.: *Science*, 312, 1350 (2006)
- 14) T. Noguchi et al.: *Lunar Planet. Sci. XXXXIII*, abstract (2012)
- 15) M. J. Loeffler, C. A. Dukes, R. A. Baragiola: *J. Geophys. Res.*, 114, E03003 (2009)

細胞内代謝フラックス解析

Metabolic Flux Analysis

渋谷 啓介*

1. はじめに

バイオ医薬品、食品、化学品など微生物や動物細胞培養によるバイオプロセスを用いた有用物質生産が盛んに行われている^{1)~3)}。これら有用物質の生産能力を向上させるには使用する細胞の遺伝子改変や培地組成を含めた培養プロセスの最適化が必要であり、そのためには遺伝子発現、代謝フラックス分布等の生化学的情報の総合的な理解が求められる⁴⁾。とりわけ、代謝フラックスの情報は遺伝子発現、代謝物濃度等の相互作用の結果を具現化したものと考えられ、効率的な遺伝子改変ターゲットの推定や、化学量論的に培地組成を決定するために有効であり、産業応用の点からも非常に重要である。そこで、本稿ではガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)を利用した代謝フラックス分布の解析法(代謝フラックス解析)について紹介する。

2. 代謝フラックス解析

代謝フラックス解析は実験と計算シミュレーションを組み合わせた方法であり、その概要を図1に示す。培養実験では安定同位体標識された栄養基質を代謝させ、細胞内に蓄積した中間代謝物(アミノ酸等)の同位体炭素数比をGC-MSや核磁気共鳴(NMR)を用いて分析する。一方、シミュレーションでは、測定する細胞での代謝反応モデルより、定常状態(各代謝成分について生成フラックスと消費フラックスが均衡にある状態)を仮定した各代謝反応の連立方程式を立ててあり、細胞内代謝フラックスの値を与えることで細胞内代謝物質の同位体炭素数比を計算することができる。最初にランダムな代謝フラックスの値(図1中R1からR8)を与え、代謝反応モデルを基に、細胞内の各代謝物質に含まれる同位体炭素の数の比を計算する。この計算値と実験で測定した細胞内代謝物質の同位体炭素数比との比較を行い、統計学的に有意に差がない場合、細胞内代謝フラックスの値として決定され、統計学的に有意に差がある場合(異なっている場合)は、シミュレーションによる代謝物質中の同位体炭素数比の値を実験による代謝物質中の同位体炭素数比の値との平均自乗誤差が最小となるようにシミュレーションにより代謝フラックスの値を修正し、同位体炭素比を計算する。そして、統計学

的な有意差がなくなるまで、以上のような実験による代謝物質中の同位体炭素数比の値を比較するという操作を繰り返す。代謝フラックス解析結果の検証には数学的・統計学的手法が用いられているため、決定された各代謝フラックスの値について信頼区間を設ける

ことができ⁵⁾、培養環境を変えた際に生じた細胞内の代謝フラックスの変化が環境因子の影響によるものか、実験誤差によるものか判別することが可能である。代謝フラックス解析の手法は、これまで代謝反応モデルが単純な微生物の代謝解析に広く用いられてきたが、近年は複雑な代謝反応モデルを必要とする動物細胞にも適用されている。代謝フラックス分布を正しく推定するためには、①シミュレーションで使用する代謝反応モデルが正しいこと、②細胞内の中間代謝物の同位体炭素数比を正確に分析することが重要となる。①に関しては、これまでの知見および経験に依存するところが大きい。一方、②に関しては分析方法およびデータ処理方法に依存する。本稿では②の代謝フラックス解析で必要とされる分析方法について述べる。

3. 同位体炭素数比の検出方法

代謝フラックス解析では各代謝物中の同位体炭素数比を分析すること必要がある。同位体炭素比の検出するための分析装置として、MSもしくはNMRがよく用いられ、それぞれ以下の特徴がある⁶⁾。

MSはイオン化した中間代謝物を質量電荷比(m/z)にしたがって分離して検出するため、安定同位体で標識された化合物は m/z が分子内に含まれる安定同位体の数だけ増加した値をとる。安定同位体が含まれない主分子イオンと安定同位体を含む同位体イオンの強度比を測定することで同位体炭素比を算出することができる。また観測したい化合物が開裂して生じるフラグメントイオンは、試料分子の部分構造を反映するため、その構造を特定すれば分子内の標識部位を識別することが可能である。分子種を同定するため、MSの前にガスクロマトグラフィ(GC)や液体クロマトグラフィ(LC)、キャピラリー電気泳動(CE)などの分離装置を連結する必要がある。



渋谷 啓介

* 株式会社日立製作所 日立研究所 主任研究員 理学博士

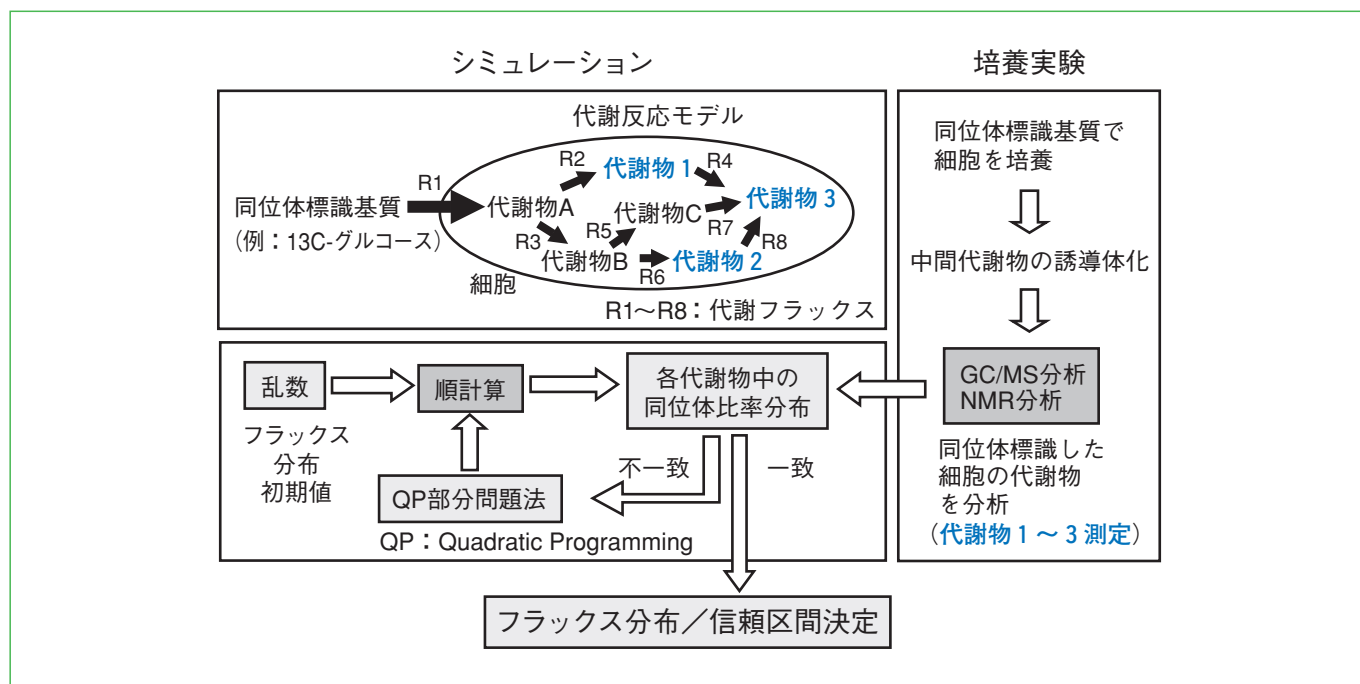


図1 代謝フラックス解析の概要

NMRは、スペクトル情報から得られる化学シフトやスピン-スピン結合定数などの構造パラメーターを基に、標識化合物の同定や標識部位の特定が可能である。NMRの強みは、混合物からでも複数種類の化合物の同定が可能なC-H COSY (correlation spectroscopy) や HMQC (hetero nuclear multiple quantum correlation) 等の二次元NMRを用いることで化合物内での安定同位体標識の分布を定量的な情報として得ることができる点である。しかし、感度の問題で微量な代謝中間体を検出できないといった弱点もある。

本稿では、比較的少量の培養サンプルで解析が可能なGC-MS分析による同位体炭素数比の決定方法を述べる。

4. GC-MSによる細胞内同位体炭素数比の分析

代謝フラックス解析では水溶性の中間代謝物を測定することが多い。一般に水溶性の中間代謝物には不揮発性の化合物が多く、GC/MS分析の場合、揮発性を付与するための誘導体化処理が前処理として必要である。誘導体化にMTBSTFAを用いた場合、中間代謝物に対してt-BDMS誘導体がつくられる(図2参照)。GC-MS分析では、カラムによる個々の化合物分離を行った後、電子イオン化(electron ionization; EI)法により生じるフラグメントパターン(MSスペクトル)を測定する。

実際に、純度99%の2,3-¹³Cアラニン(炭素骨格の2位と3位を¹³Cで標識)を、MTBSTFAを用いて誘導体化した後(図3参照)、GC-MSでMSスペクトル測定した。結果を図4(a)に示す。MSスペクトルがアラニンの炭素骨格での同位体のみを反映するなら、質量電荷比m+2で同位体比が99%となり、他の質量電荷比では

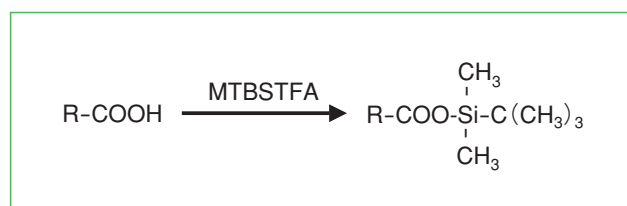


図2 MTBSTFAによる誘導体化

1%以下になるはずである。しかし、結果はm+2の同位体比が72%、m+3の同位体比が14%で、アラニンの炭素骨格における同位体比と一致しない。これは以下の理由による。誘導体化ではt-BDMS誘導体のアラニンに結合するが、天然にはSi, C, O, Hの各元素の同位体が存在し(表1)、図4(a)のMSスペクトルにはt-BDMS誘導体に存在する天然の同位体比の影響も反映されている。

代謝フラックス解析に必要な情報は、中間代謝物の炭素骨格での同位体比であるため、測定したMSスペクトルから誘導体由来の同位体の影響を除く処理が必要となる。これは以下の方法を用いる。

観測されるMSスペクトルをベクトルy、誘導体の影響を取り除いたMSスペクトルをベクトルxとする。

$$y = (\text{m+0での強度, m+1での強度, m+2での強度, } \dots)^t$$

$$x = (\text{m+0での同位体比, m+1での同位体比, m+2での同位体比, } \dots)^t$$

観測されるMSスペクトル強度yは炭素骨格中の同位体比xに誘導体由来の同位体影響を反映した行列M_cを乗じた値に比例する。

$$y = \omega M_c \cdot x \quad (1)$$

$$x = \omega^{-1} M_c^{-1} \cdot y \quad (2)$$

M_c は誘導体中に含まれるSi, C, O, Hの各元素の数とそれぞれにおける天然同位体比を用いて確率論的に求めることができる。よって、測定したMSスペクトルに対して、式(2)を用いることで、炭素骨格中の同位体比率を求めることができる。

2,3- ^{13}C アラニンに対して、式(2)を用いて算出すると、図4(b)となった。質量電荷比 $m+2$ での同位体比は92%となり、他の質量電荷比に関しては小さい値をとり、質量電荷比 $m+5 \sim m+8$ まで若干値が残るものの、予想される存在比(質量電荷比 $m+2$ で同位体比99%)に近いことがわかる。

近年、更に同位体比測定の精度を上げるための検討もなされており、数値バイアス推定を利用した天然同位体補正の改善が報告されている⁷⁾。観測されるMSス

ペクトル y_{st} には、わずかにバイアス b (分析で生じる測定対象とは異なる一定のシグナル)がかかり、真のMSスペクトル $y_{st,true}$ から外れる。

$$y_{st,true} = y_{st} - b \quad (3)$$

このバイアス b を決定するために、目的のサンプル測定とは別に、予め同位体比がわかっているサンプルを測定(キャリブレーション)し、目的サンプルのMSスペクトルとキャリブレーションによるMSスペクトルを比較し、制約条件付非線形最小二乗計算によりバイアス b を推定する。この観測されたMSスペクトルから推定されたバイアスを減算し、式(2)でMSスペクトルを求めることで、より正確な炭素骨格中の同位体比を求めることができる。

2,3- ^{13}C アラニンで数値バイアス推定を行った後、炭素骨格中の同位体比を求めると、図4(c)となった。質量電荷比 $m+2$ の同位体比は97%で、バイアス推定を行わないときにみられた質量電荷比 $m+5 \sim m+8$ のシグナルがほぼ0となり、予想される存在比(質量電荷比 $m+2$ で同位体比99%)に非常に近い結果を得た。

表1 各元素の同位体天然存在比

元素	同位体	天然存在比(%)
Si	^{28}Si	92.23
	^{29}Si	4.67
	^{30}Si	3.10
O	^{16}O	99.762
	^{17}O	0.038
	^{18}O	0.200
C	^{12}C	98.90
	^{13}C	1.10
H	^1H	99.985
	^2H	0.015

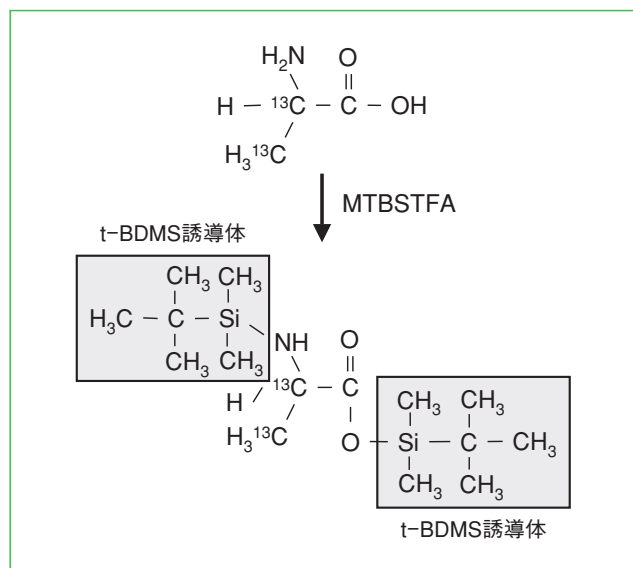


図3 アラニンのMTBSTFAによる誘導体化

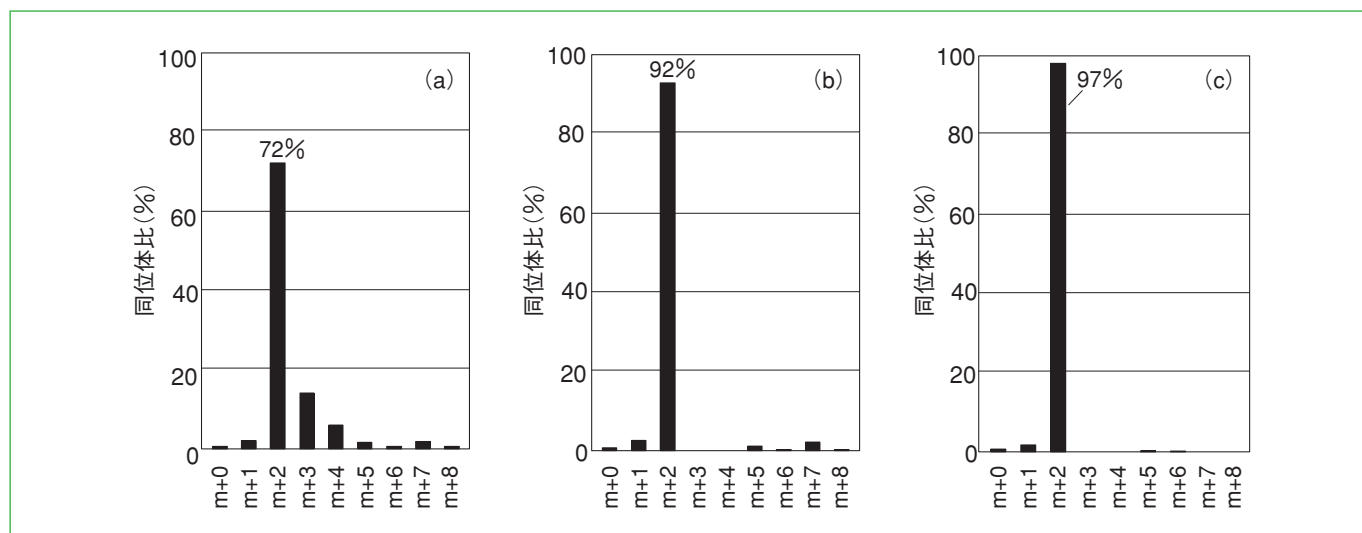


図4 2,3- ^{13}C アラニンのMSスペクトルと天然同位体影響の補正

以上のように、培養実験から細胞内中間代謝物中の同位体比を決定するにはサンプル処理、GC-MS分析、天然同位体補正と様々な工程があり、解析精度を高めるためには各工程で細心の注意と工夫を払う必要がある。

5. Chinese hamster ovary (CHO) 細胞での代謝フラックス解析例

CHO細胞(CRL-9606株)において低酸素条件で細胞内代謝フラックス分布がどのように変化するかを調べた。CHO細胞を浮遊培養し、サンプリングした細胞を遠心分離法にて回収、PBSで1度洗浄した後、 -20°C のメタノールを添加し、更に 4°C の蒸留水を加えた。超音波処理の後、クロロホルムを加えた。 4°C にてボルテックスミキサにて30分間混合し、遠心器にて遠心分離(11,500 rpm, 4°C , 30分)し、水溶性成分が含まれる上層を採取し、乾燥させた。乾燥サンプルに2% methoxyamine hydrochloride (Pierce社)を加え、 55°C , 2時間反応させた。MBTSTFA+1% TBDMCS溶液(Pierce社)を加え、 37°C , 1時間反応させた。反応溶液をGC-MSにより分析した。GC-MS分析では、カラム種類30m DB-35MS capillary columnを使用し、測定条件はカラム温度勾配が $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 100°C から 300°C までの温度制御で、注入口温度 270°C 、キャリアガスはヘリウムガスで流量 $1\text{ mL}/\text{min}$ の条件で行った。

分析した結果は、天然同位体補正を行った後、先に説明したシミュレーションにより代謝フラックス分布を求めた。結果を図5に示す。

低酸素条件では通常の酸素濃度条件と比較してグルコース(Glc)消費速度および乳酸(Lac)生成速度が上昇し、グルタミン(Gln)の消費速度が減少した。細胞内

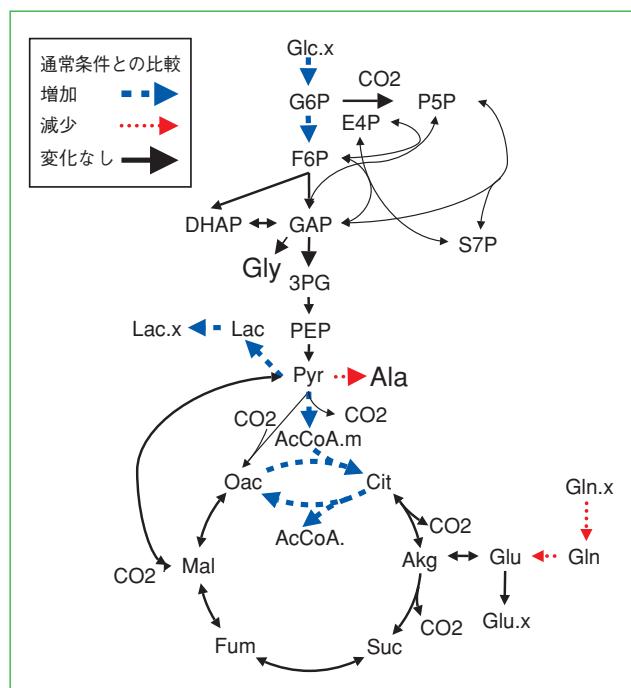


図5 低酸素状態によるCHO細胞の代謝変化

の代謝はTCA回路の一部で活性化していることがわかる。また、本解析によりアラニン(Ala)の生成速度が抑制されることが示唆されている。実際、日立高速アミノ酸分析計L-8900を用いた培養液中のアミノ酸濃度の経時変化の測定では、低酸素によりアラニンの蓄積が抑えられる結果を得ており⁸⁾、本代謝解析の結果と整合する。

このように代謝フラックス分布を解析することにより、培養条件の変化などで有用物質生産にどのような影響を与えるか推定することが可能である。また、有用物質生産においてどの代謝経路が律速となっているかを推定することができ、遺伝子改変による生産性向上のための重要な手がかりとなる。

6. おわりに

本稿では代謝フラックス解析における培養実験での分析方法を中心に紹介した。シミュレーション部分では、経験や過去の知見に基づき、試行錯誤して主要な代謝経路を代謝反応モデルに取り入れることが多い。ところが、今日では多くの種類の細胞でゲノムが解読され、細胞内の代謝反応のほとんどを同定することが可能となってきたため、そうしたゲノムスケールの代謝ネットワークの情報を基に、細胞の代謝の流れを予測する試みもなされている⁹⁾。今後、このようなシミュレーション手法の開発やそれに伴う培養実験での分析方法の改善により、詳細で正確な代謝フラックス解析が可能となると思われる。

参考文献

- 1) S.S. Ozturk and W.-S. Hu (eds.): Cell Culture Technology for Pharmaceutical and Cellular Therapies, Taylor & Francis, New York, 1-13 (2006)
- 2) 清水和幸: 細胞の代謝システム, コロナ社, (2007)
- 3) 湯川英明: グリーンプロセスによるエネルギー・化学品生産への将来展望, 環境バイオテクノロジー学会誌, 4 (1), 63-67 (2004)
- 4) Stephanopoulos, Gregory N et al.: METABOLIC ENGINEERING: Principles and Methodologies, Academic Press, (1998)
- 5) Maciek R. Antoniewicz et al.: Determination of confidence intervals of metabolic fluxes estimated from stable isotope measurements, Metabolic Engineering 8, 324-337 (2006)
- 6) 蓮沼誠久 他: 安定同位体標識を利用した動的代謝プロファイリング, 北海道大学低温科学研究所, 第67巻, 169-174 (2009)
- 7) Tae Hoon Yanga et al.: Numerical bias estimation for mass spectrometric mass isotopomer analysis, Analytical Biochemistry, 388 (2), 192-203 (2009)
- 8) 井上陽子 他: 抗体医薬品生産を目的とした細胞培養におけるアミノ酸多成分一斉モニタリング, 生化学 Vol.83, No.8, p149 (2011)
- 9) Yohei Shinfuku et al.: Development and Experimental Verification of a Genome-Scale Metabolic Model for Corynebacterium glutamicum, Microbial Cell Factories, 8 (43) (2009)

SEMの自動連続取込機能によるウィスカの観察

Observation of whiskers on terminals by the automatic acquisition function of S-3700N

振木 昌成* 西村 雅子** 牧野 豊** 赤川 史典***

1. はじめに

SEMは試料面上でmm～nmオーダーの観察が可能であるため、材料解析に広く用いられている。その一つに電子基板などの不良発生の原因とされるウィスカの観察に適用されている。電子材料に用いられるSnメッキからウィスカが発生し、それが電子基板に付着して電氣的不良を発生させることが知られているが¹⁾、この原因を究明するには、ウィスカの発生メカニズムを解明する必要がある。この場合、ウィスカ発生場所特定のための広領域観察と単一ウィスカ(長さ数μm～数mm)の高倍率観察、さらに同一ウィスカの経時的な変化の観察が求められる。しかし、広領域を高倍率で観察するには膨大な作業量を要し、見落としや位置の再現が困難といった問題があった。また、ウィスカ成長場所や時期を予測することは難しく、経時変化観察の成功率が極めて低いのが現状である²⁾。

S-3700N形SEM(図1)は高倍率での連続視野観察とその繰り返しを自動化した自動連続取込機能が搭載可

能(オプション)となっている。この機能を用いることにより、測定前に解析対象のウィスカを特定する必要がなく、画像取得後のデータ解析から、観察領域全てにおいて経時変化を把握できる。今回は、特殊な試料台を考案し、電子基板に人為的にウィスカを発生させて、自動連続取込機能を用いてその経時変化を観察した。

2. ウィスカの発生

試料として用いたSnメッキコネクタ部品(図2a)を用いた。この一部からコネクタ端子(b)を取り出し、試料固定治具に固定し、外部応力を印加した。

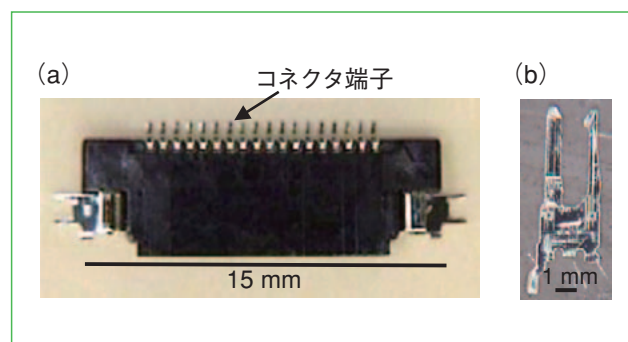


図2 Snメッキコネクタの外観写真
(a)コネクタ部品の全体像
(b)Snメッキコネクタ端子の全体像



図1 S-3700N形低真空SEM装置外観

2.1 ウィスカ発生場所の特定

図3に外部応力を印加したSnメッキコネクタ表面の二次電子像の観察結果を示す。(a)は32枚(4枚×8枚)の画像をつなぎ合わせたもので、縦0.32 mm、横0.89 mmの広領域が観察されている。上部に見られる黒い部分は試料端部で試料表面にはメッキの剥離した個所や試料由来の凹部が観察できる。(b)及び(c)は、それぞれ(a)中のA領域及びB領域の高倍率像である。(b)には針状のウィスカが明瞭に確認できる。また、(c)にはウィスカは確認されない。このように、広領域の観察によって、ウィスカ発生状況の差が確認できる。また、高倍率観察結果により、ウィスカの成長方向や長さなどが把握できる。

図3(a)の連続視野について、1視野あたり3か所以上、ウィスカの成長が確認された視野を調査すると、全32視野中19視野において成長が確認された。また、

* 株式会社日立ハイテクノロジーズ モノづくり統括本部
那珂地区生産本部グローバルアプリケーションセンタ
** 株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部
科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム第一設計部
*** 株式会社日立ハイテックコントロールシステムズ
ナノテクノロジー設計本部 科学装置設計部 Hi-SEM設計グループ

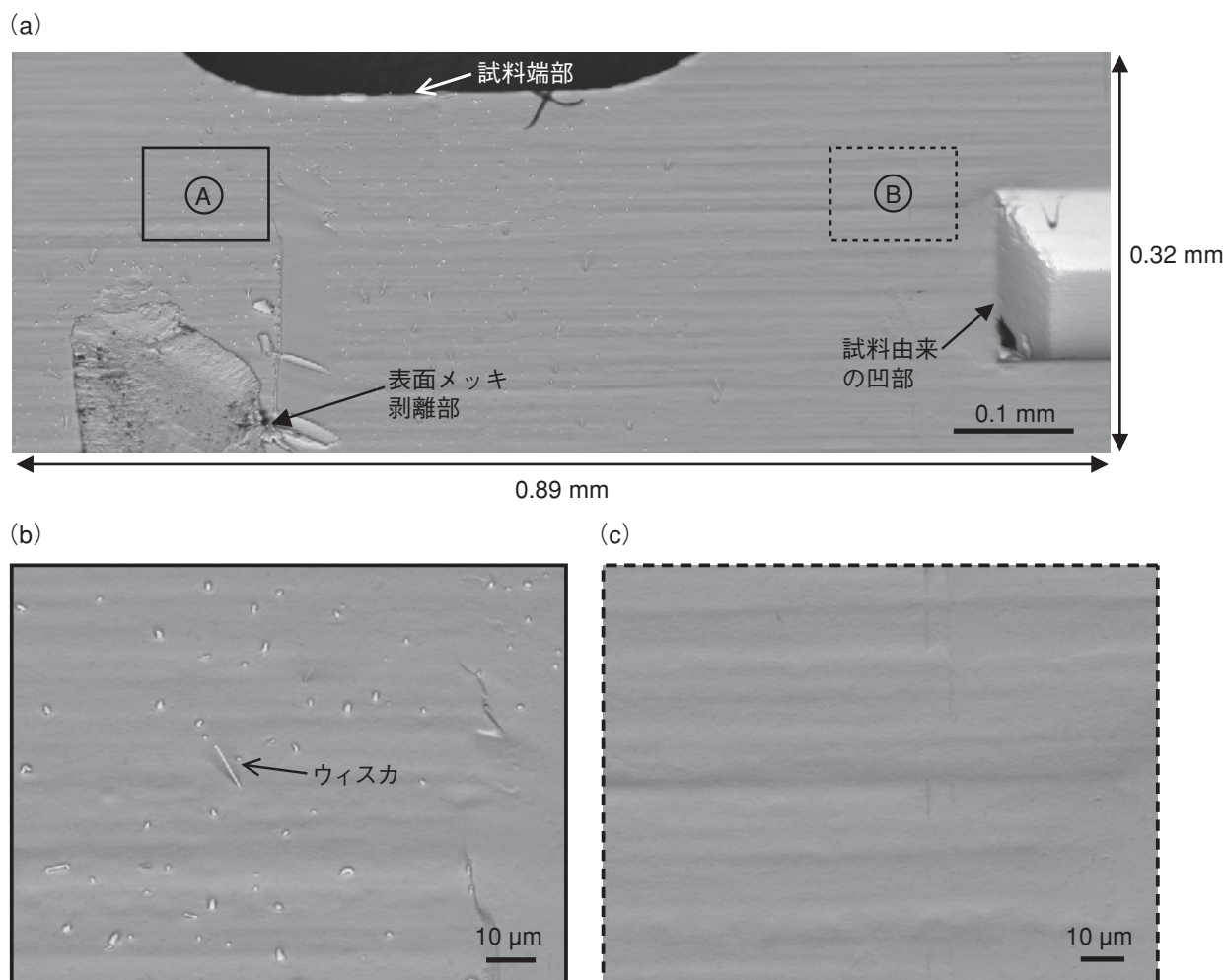


図3 外部応力を印加したSnメッキコネクタの観察結果
 (a) 観察した視野の全体像(横8枚, 縦4枚, 合計32枚のつなぎ写真)
 (b) ウイスカ未発生箇所の高倍率SEM像((a)中実線□で囲ったA領域)
 (c) ウイスカ未発生箇所の高倍率SEM像((a)中破線□で囲ったB領域)
 (加速電圧: 15 kV, 観察倍率: $\times 1,000$)

ウイスカの発生は観察領域の左半分に偏っていて、均一でないことがわかる。

2.2 ウイスカの経時変化観察

図4に自動連続取込機能による観察結果を示す。ウイスカ成長が認められた同一視野の高倍率画像で、観察領域の取込枚数は 5×13 枚、観察開始から54分ごとに757分(12時間37分)まで時系列的に観察した。矢印A～Cで示したウイスカでは、加圧後、54分から324分(5時間24分)の間に、急激に成長していることがわかる。また、○印で示したウイスカは、108分(1時間48分)後と162分(2時間42分)後の間に折れ曲がっている様子が確認される。これらの観察結果より、約300分までは直線的に成長し、それ以降はほとんど成長していないことがわかる。このように、本機能を用いることによりウイスカの成長過程の経時変化を観察することができる。

2.3 ウイスカ成長における試料冷却効果

ウイスカは環境温度に影響されることから、試料を冷却しながら、SEM観察を行った。試料ステージ温度を -25°C として、41分ごとに353分(5時間53分)まで経時変化を観察した。観察開始から82分までは試料を冷却し、その後は冷却せずに常温で同一視野を観察して、ウイスカの成長の様子とその長さを計測した。図5に成長が認められたウイスカD、Eの全長計測結果を示す。

試料冷却状態では、顕著なウイスカ成長は認められなかったが、常温状態では急激なウイスカの成長を確認できた。

以上の結果から、ウイスカの成長が周囲温度により影響され、低温では成長速度が遅くなることが電顕的に実証された。

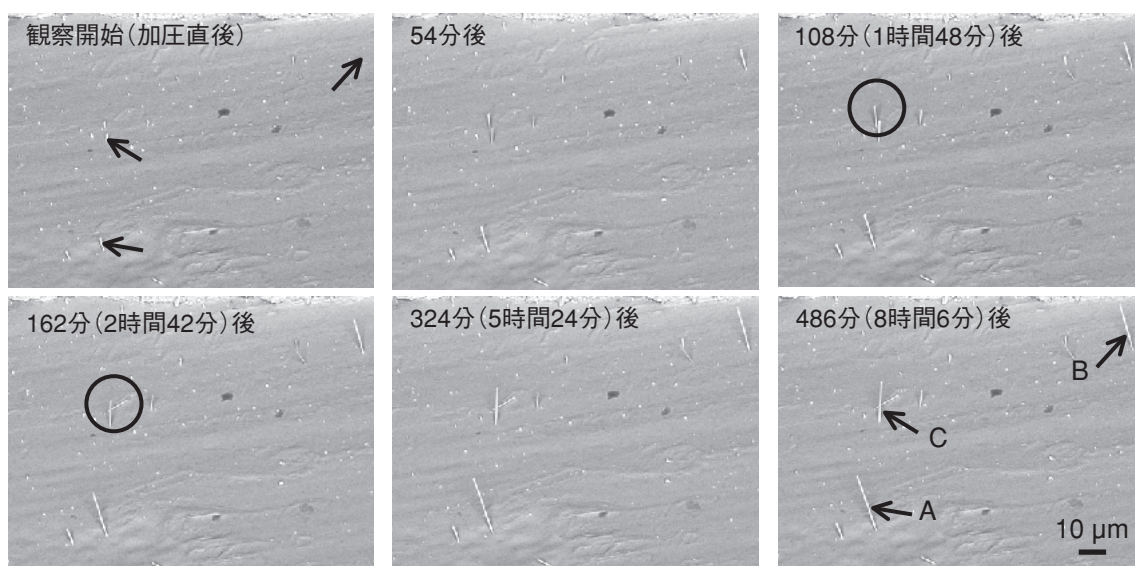


図4 ウィスカ成長過程の経時観察
(加速電圧：15 kV，観察倍率：×1,000)

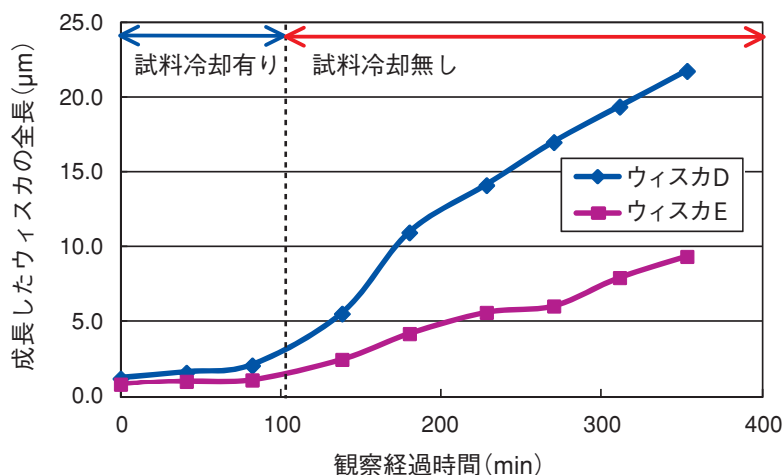


図5 時間経過に伴うウィスカ全長の計測結果

3. 終わりに

自動連続取込機能によって得られた情報から、ウィスカ発生場所の特定や発生した単一ウィスカの高解像度観察，さらには同一ウィスカ成長過程の観察など多面的な解析が可能である。本機能は，今後，様々な材料の評価や解析への応用が期待できる。

参考文献

- 1) 井原惇行他：『錫ウィスカ成長プロセスの解明と対策』，R&Dプランニング社（2006）
- 2) 神山敦他：『すずウィスカの種類と解析事例』，第38回信頼性・保全性シンポジウム発表論文集

NB5000を用いた電池材料の三次元構造観察

Three-dimensional structural observation of battery material using NB5000

佐藤 高広* 森川 晃成* 揚村 寿英**

1. はじめに

近年、半導体、電子デバイス、環境・エネルギーなどの各分野において、材料の高性能化を目的に、様々な構造や組成を持つ材料の研究開発が進められている。材料の持つマクロ的な特性は、三次元構造や組成の制御により発現される。そのため、高性能な材料の開発には、二次元的な単一画像の評価では不十分であり、三次元的な構造評価が必要とされている。今回は、上記ニーズに集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)加工観察装置と走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の複合装置、nanoDUE' T[®] NB5000を適用したので、その内容を紹介する(図1)。

2. NB5000の特長

2.1 高速大面積加工と高分解能SEM観察

NB5000は、低球面収差FIB光学系の採用により、大電流(50 nA以上)のビーム条件でシャープな加工エッジを実現し、従来加工が困難であった大面積の高速加工が可能になった。

SEMカラムには、定評のある日立高分解能FE-SEMカラムを踏襲した。SEM観察モードには、FIB加工中

のリアルタイムSEM観察を可能とするアウトレンズモードと加工後の高分解能観察に用いるセミインレンズモードを搭載した。

2.2 Mill & Monitorによる連続断面SEM観察

電子顕微鏡を用いた三次元観察では、透過電子顕微鏡や走査透過電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィ法が幅広い分野で活用されている¹⁾。しかし、この手法は、原理的に、試料厚さを数百 nm以下の厚さに加工する必要があるため、ミクロンオーダーの観察には適さない。

一方、NB5000は、一定間隔毎にFIB加工とSEM観察を繰り返し(図2)、その連続断面SEM像をPC上で三次元再構築し、数 μm ~数十 μm の範囲の三次元構造観察が可能である(Mill & Monitor機能)。また、その分解能は、SEMの分解能とスライスピッチで決まり、試料厚さに依存しない特長がある。スライスピッチは数 nm ~数 μm の間で任意に設定でき、試料構造に合わせて高精細な連続断面SEM像を取得できる。この機能を用いることで、各種材料の数十 μm^3 領域の三次元観察を行うことが可能となった²⁾。

3. 応用例

3.1 リチウムイオン電池正極材の三次元構造観察

近年、電子顕微鏡を用いた蓄電池材料の研究開発



図1 日立集束イオン/電子ビーム加工観察装置nanoDUE' T[®] NB5000の外観写真

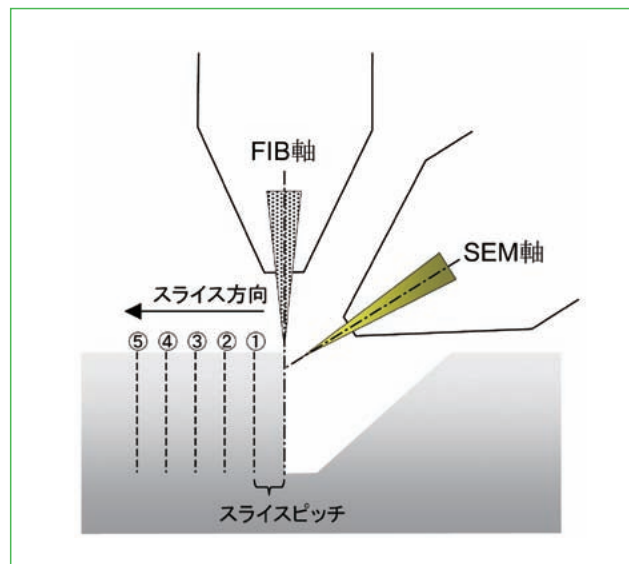


図2 Mill & Monitor機能を用いた連続断面SEM像取得の模式図

* (株)日立ハイテクノロジーズ モノづくり統括本部 那珂地区生産本部
グローバルアプリケーションセンター
** (株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部
科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム第二設計部

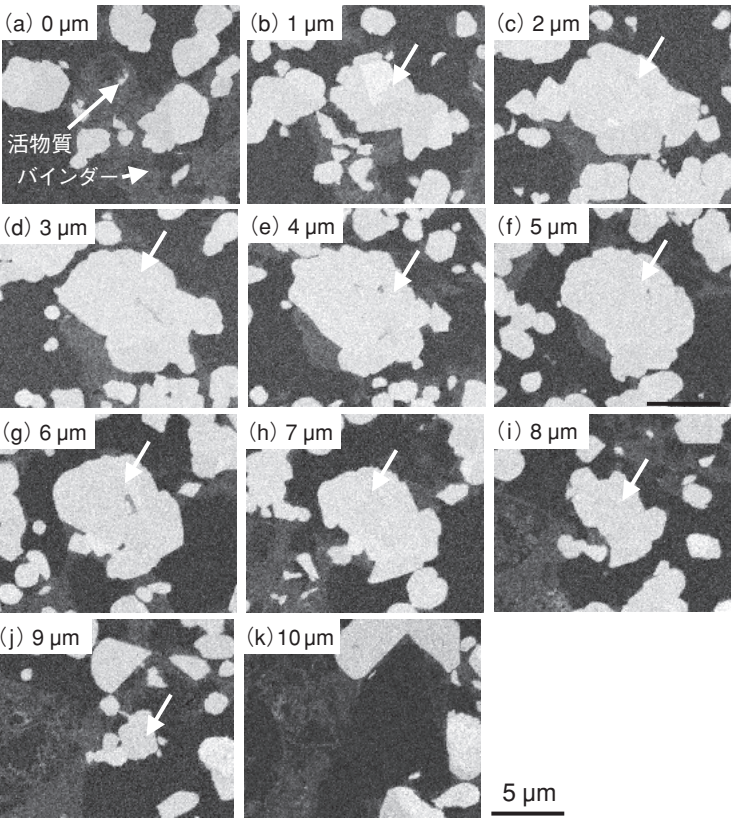


図3 正極材の連続断面反射電子像
装置：NB5000，検出信号：反射電子
加速電圧：3 kV(観察)，40 kV(加工)

が活発に進められている³⁾。特に、リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの電源に使われるなど、我々の日常生活に必要な存在になっている。正極材は、活物質、バインダー、導電補助材から構成されている。正極材の解析では、活物質の粒径・形状・分散状態、活物質とバインダーの密着状態、空隙の分布などが着目点である。この試料を用いてMill & Monitor機能で連続反射電子像(25 nm間隔，合計410枚)を取得した。加工領域のサイズは、幅13 μm，深さ9 μm，奥行き10 μmである。図3は、1 μm間隔毎の連続断面反射電子像である。FIB加工と共に活物質とバインダーの形状が連続的に変化している様子がわかる。

図4は、25 nm間隔，合計410枚の画像を用いて三次元再構築した結果である。矢印で示す活物質およびバインダーをセグメンテーションし、0°および90°方向から観察した結果である。活物質を茶色、バインダーを青色、樹脂を透明(非表示)で示す。活物質の粒径、形状、活物質に付着するバインダーの様子が三次元的に可視化できた。

三次元再構築後、市販のソフトウェアを用いて、構成材の面積や体積などを計測することができる。表1に三次元再構築データから計測した結果を示す。今回使用した正極材では、体積比で43.2%の活物質と9.3%のバインダーが存在し、さらに空隙は47.5%占めること

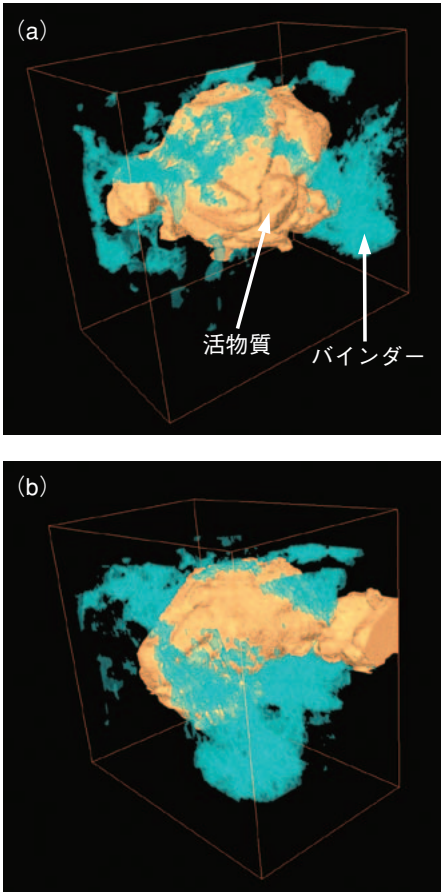


図4 三次元再構築結果(ボリュームレンダリング)
観察方向：(a)0°，(b)90°

がわかった。また、活物質の比表面積(表面積÷体積)は2.5 μm²/μm³であった。単位体積あたりに存在する活物質の量や比表面積などの解析は、電池容量などの性能に密接な関係があると言われており、このような三次元計測は、電池性能の定量的な評価に利用可能である。

表1 三次元計測結果

構成材	体積 (μm ³)	体積比 (%)	比表面積 (μm ² /μm ³)
活物質	525.7	43.2	2.5
バインダー	113.2	9.3	11.2
空隙	578.1	47.5	—

4. おわりに

NB5000のMill & Monitor機能を用いた電池材料の三次元観察例を紹介した。本手法は、材料の三次元的な構造の把握や、全体的な特徴を多角的に評価することが可能である。今後、比較的広い領域の解析が要求される各種材料分野への応用が期待できる。

参考文献

1) 鷹岡他：顕微鏡，39(1) (2004)p.2
2) T. Kato, et al.: Physica C, 471(2011)p.1012
3) 山田他：第50回電池討論会講演要旨集，(2009)p.191

日立高速液体クロマトグラフ用 Chromaster System Managerの紹介

Introduction to Chromaster System Manager for Hitachi High Performance Liquid Chromatograph

河原井 直美* 伊藤 正人* 戸島 浩史*

1. はじめに

高速液体クロマトグラフは、製薬をはじめ、食品、バイオなどの産業分野で液体中の化学成分を同定し、定量分析する装置として広く使用される。クロマトデータ処理ステーション(以下CDS)はデータを解析することにより、定量値などを計算する。その一方、CDSは、ポンプ、オートサンプラ、カラムオープンおよび様々な検出器から構成される高速液体クロマトグラフを総合的にコントロールし、数多くのサンプルを自動測定することからデータ解析結果を出力・記録することまでの機能を有する。

本稿では、日立高速液体クロマトグラフChromaster 5000シリーズ(以下、CM5000シリーズ図1)と同時に開発されたCDS、Chromaster System Managerの主な特長について紹介する。

2. Chromaster System Managerの特長

2-1 操作性

Chromaster System Managerの操作画面例を図2に示す。主な操作ボタンを左側ツールバーに配置してい

る。アイコンを上から条件設定、測定、データ処理に関する配置順としており、上から下へ順次操作することで通常の分析作業が行える。画面右側にはシステムの状態を示すステータス欄を表示し、異常があれば迅速にオペレータに知らせることができる。

これらの画面配置やデータ処理の操作性などは、従来の日立高速液体クロマトグラフ用データ処理ソフト

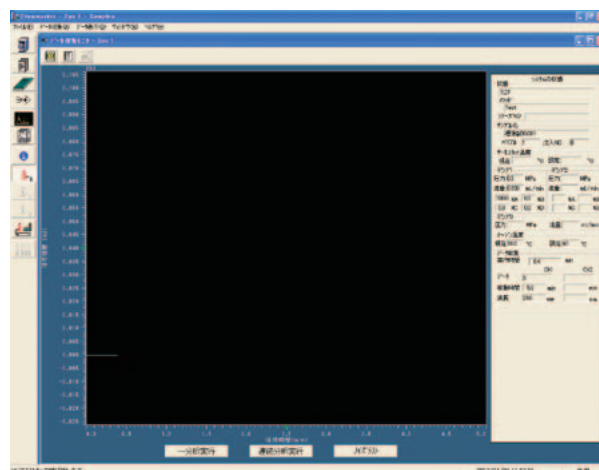


図2 Chromaster System Manager操作画面例



図1 日立高速液体クロマトグラフChromaster5000シリーズ外観

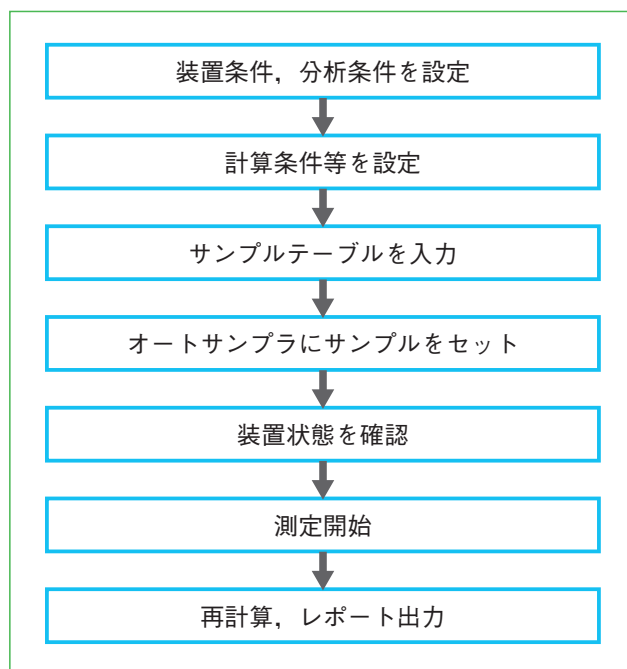


図3 分析作業を行う場合の操作手順

* ㈱日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部
科学・医用システム設計開発本部 分析システム設計部

D-7000, およびD-2000から継承されており, 従来機種からの更新においても, 違和感なく使用することができる。

2-2 GUIコントローラ

タッチパネル付き5.7インチカラー液晶を用いた Graphical User Interface (GUIコントローラ)を採用した。GUIコントローラは複数のモジュールを制御することができ, ポンプ3台のON/OFF, パージング, プランジャ洗浄や, オートサンプラの各種洗浄, カラムオープンの温度設定, オプションバルブの切換え, および検出器のランプON/OFF, オートゼロなどが可能である。本コントローラにより, PCの接続を切断しても, 全モジュールの操作が可能であるとともに, タイマ機能によって分析前の準備運転(Wake Up), 分析完了後の終了運転(Sleep)を予め登録し, 無人で実行することができる。また消耗部品の使用状況も監視可能である。



図4 タッチパネル付きGraphical User Interface(GUIコントローラ)

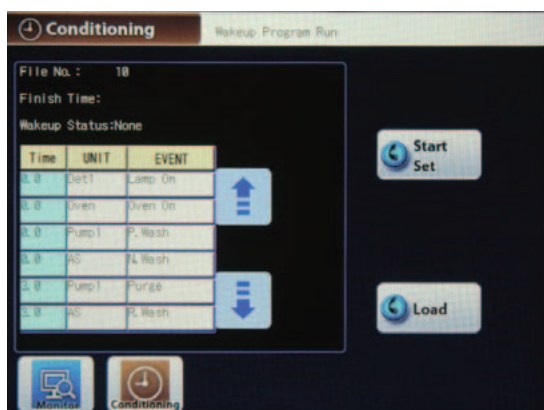


図5 Wakeupプログラム設定例

2-3 カラム管理機能

消耗品である分析カラムおよびプレカラムの使用状況を管理できる機能を搭載した(オプション)。

メモリーを内蔵したタグ(図6)をカラムオープンに装着しておくことで, カラムメーカーを問わずカラムの状況(インジェクション回数, 最高圧力など)が自動的にログ記録される。タグに書き込まれたカラム情報は, CDS

から読み出すことができ, 圧力トレンドなどの表示によりカラム寿命の早期診断ができる。また, PCに専用レセプタをUSB接続し, レセプタにタグを装着することにより, カラム管理情報編集ソフトで情報内容の表示, および初期化操作が可能である。このため新しいカラムを使用する際には初期化して再利用することもできる(タグの読書き繰り返し回数の目安は10万回)。

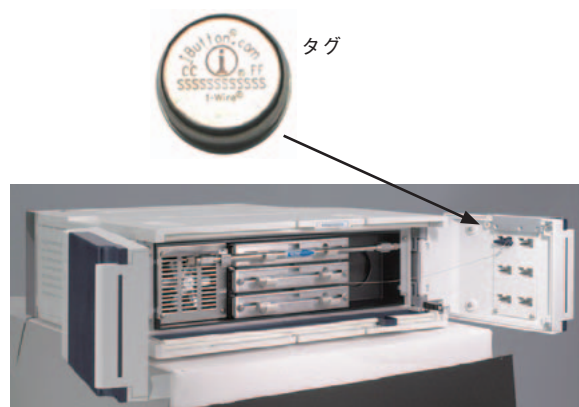


図6 タグとオープンへの装着状態

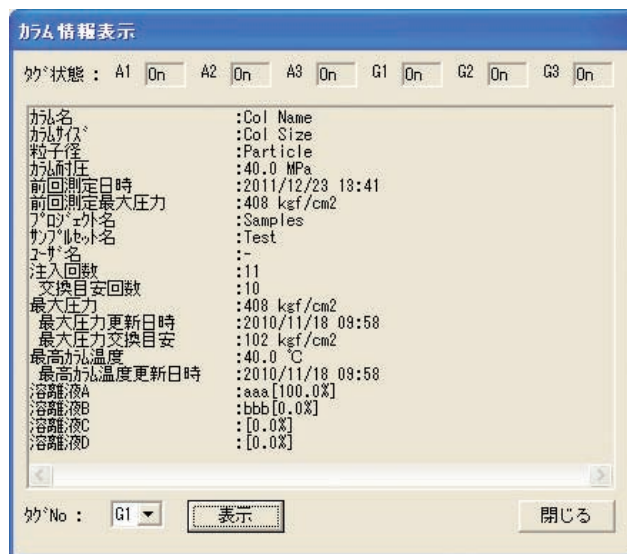


図7 カラム管理情報編集ソフトからのカラム情報表示例

2-4 モジュール制御

Chromaster System Managerでは, ポンプ, オートサンプラ, 検出器(UV, UV/VIS, DAD, FL, RI)の全てのモジュールを制御することができる。ポンプについては3台まで制御することを可能とした。これにより, ポストカラム反応システムをはじめ, 様々な分析システムを構築し, フルコントロール制御を実現することができる。

ポンプ用オプションパーツであるオートパージバルブ, プランジャ洗浄ポンプ, およびオートサンプラ洗浄ポンプ(標準装備), の制御も可能である。

2-5 2波長測定，データ処理機能

紫外可視吸光度検出器を用いる際，極大吸収波長の異なる成分を同一のクロマトグラフに表示したい場合がある。例えば，ペプチドを分析する場合，ペプチド結合に特徴的な吸収波長220 nmの吸光度を測定しながら，芳香族系アミノ酸(チロシン，フェニルアラニン，トリプトファン)に特異的な吸収波長280 nmを同時に測定する方法がある。

Chromaster5410 UV検出器およびChromaster5420 UV-VIS検出器では，波長駆動機構に新型のギア駆動方式を用いることにより，2種類の波長に対応する回折格子の角度設定を交互に切り替えることを可能とした。この機構を利用し，Chromaster System Managerでは，2波長を同時に測定し，それぞれのクロマトグラムを重ね描き表示することができる。データ収集間隔は，切替えスピードを自動的に最速化することにより400 msから設定可能である。

DADを用いなくとも2波長同時測定機能は，例えば製剤中の主成分の分解物，合成副生成物などの不純物分析に応用することができる。図8に模擬的な不純物試験として主成分のアスピリン(アセチルサリチル酸)と

反応副生成物のサリチル酸分析例を示す。またこのクロマトグラムには未知成分も検出されている。検出波長205 nmの場合，主成分のアスピリンは著しく高濃度であるためフルスケールをはるかにオーバーフローするが，低濃度のサリチル酸や未知成分を確実に検出することができる。もう一方の波長270 nmは，不純物成分に妨害されることがないため，アスピリンのみを定量するために使用するのに好適である。

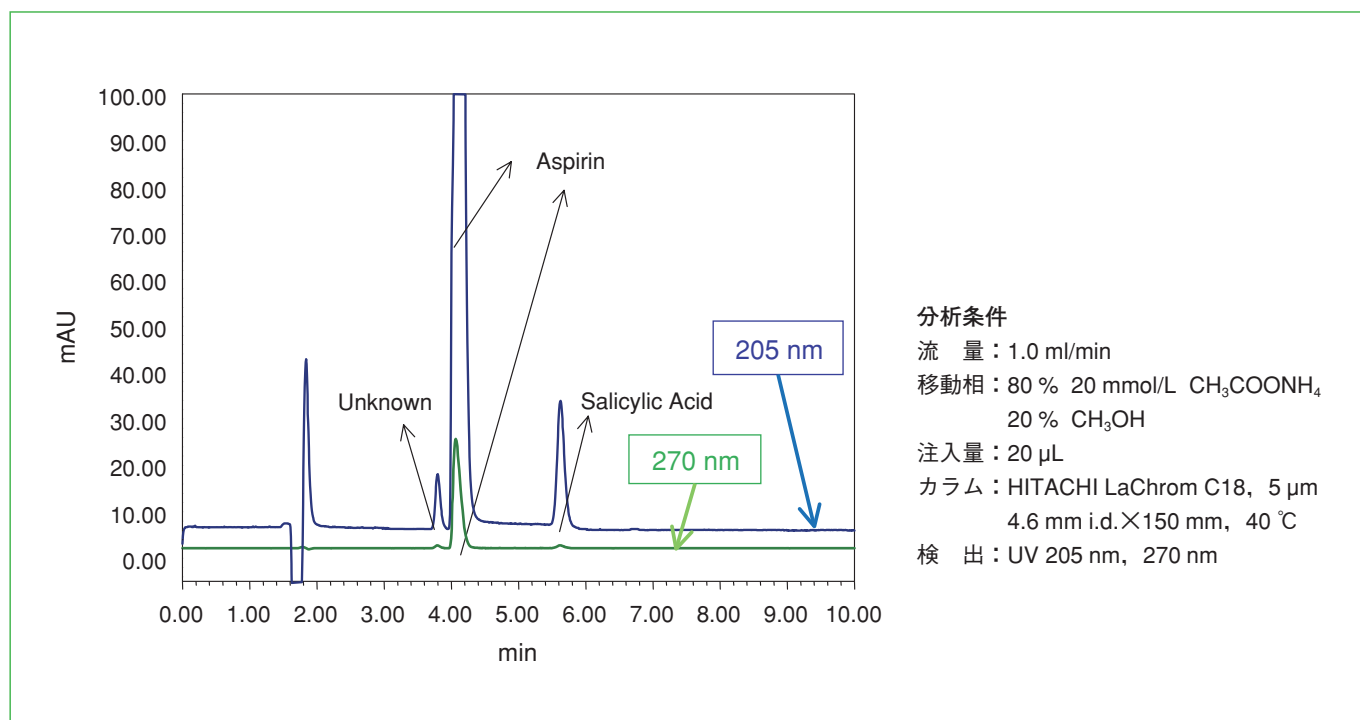


図8 アスピリンの2波長同時測定例

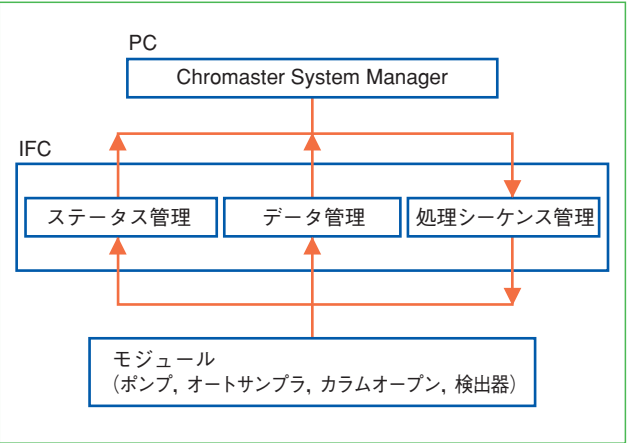


図 9 IFC処理内容

表 処理スピード向上実績値
(コマンド発行から状態遷移までの時間)

ポンプ	従来機種 (L-2130)	Chromaster (CM5110)
送液開始	4.56 s	2.28 s
送液停止	6.21 s	4.18 s
マニュアル設定	8.87 s	3.09 s

検出器	従来機種 (L-2400)	Chromaster (CM5410)
オートゼロ	6.21 s	3.06 s
波長移動	4.62 s	2.12 s
ランプOn	4.28 s	2.09 s

2-6 処理スピードの向上

CDSとモジュール間の操作レスポンス向上のため、インターフェースコントロールボード(IFC)を開発した。従来PC側で行っていた処理の一部をIFCに実装し、従来比50 %のレスポンス向上を図った。

3. まとめ

Chromaster System Managerの特長を紹介した。操作性および基本的なデータ処理機能を従来製品から踏襲し、Chromaster5000シリーズで追加された各種新機能にも対応したCDSである。

今後もChromaster5000シリーズへの追加機能に合わせ、新しい分析法、新規のアプリケーションへの対応を目指していく。

参考文献

1) 丸岡幹太郎 他, 日立高速液体クロマトグラフ「Chromaster 5000シリーズ」の特長と測定例 S.I.NEWS September 2011 Vol.54 No.2

原子吸光法による環境試料中セシウムの分析

Analysis of cesium in environmental samples by atomic absorption spectrometry

三浦 和代* 山本 和子* 米谷 明**

1. はじめに

Cs濃度を測定する手法には、誘導結合プラズマ質量分析(ICP/MS)法や原子吸光法がある。ICP/MS法はCsの質量数ごとに濃度を測定することができるため、安定同位体のCsと放射性のCsの双方の濃度をng/Lレベルで求めることが可能である。しかし、装置及びランニングコストが高く、装置の操作には熟練を要するなど課題が多い。一方、原子吸光法は安定同位体のCsと放射性のCsの両方を合わせた全Cs濃度を測定する装置である。また、ICP/MS法に比べて装置及びランニングコストが安価であることが特長である。Cs除去技術の開発などはCsの安定同位体を用いて試験を行うこと、その試験対象濃度が $\mu\text{g/L} \sim \text{mg/L}$ レベル¹⁻³⁾であることを考慮すると、原子吸光法で十分測定が可能である。本稿では、原子吸光法を用いて、Cs除去の対象となる環境試料中のCsを分析した例を紹介する。

2. 使用装置

測定にはZ-2010シリーズ偏光ゼーマン原子吸光度計(図1)を使用した。本装置はバックグラウンド(BKG)吸収の補正方法に偏光ゼーマン法を採用した装置であ

り、重水素ランプ(D_2)補正法では対応できない長波長側に分析線を有するCs(852.1 nm)も、BKGを補正した正確な分析が可能である。

3. フレーム法及び電気加熱法での測定例⁴⁻⁶⁾

3.1 フレーム法

Csは全元素の中で最もイオン化しやすい元素である。イオン化したCsは原子吸収現象を起こさないため原子吸光法では検出されない。この干渉を抑制させるには、Csのイオン化を抑制させる試薬の添加が有効である。5,000 mg/Lカリウム濃度となるように硝酸カリウムを添加剤として用いると、イオン化干渉が抑制され得られる吸光度が約10倍向上する(図2参照)。

実試料として工場排水を分析した際の原子吸収プロフィールと検量線を図3に、分析結果を表1に示す。工場排水からはCsは検出されなかったため添加回収試験を行ったところ、添加濃度と一致した分析値が得られ、本法がCsを正しく分析できる手法であることを確認した。



図1 Z-2010形偏光ゼーマン原子吸光度計

* 株式会社日立ハイテクコントロールシステムズ 分析機器設計部 アプリケーショングループ
** 株式会社日立ハイテクノロジーズ グローバルアプリケーションセンタ

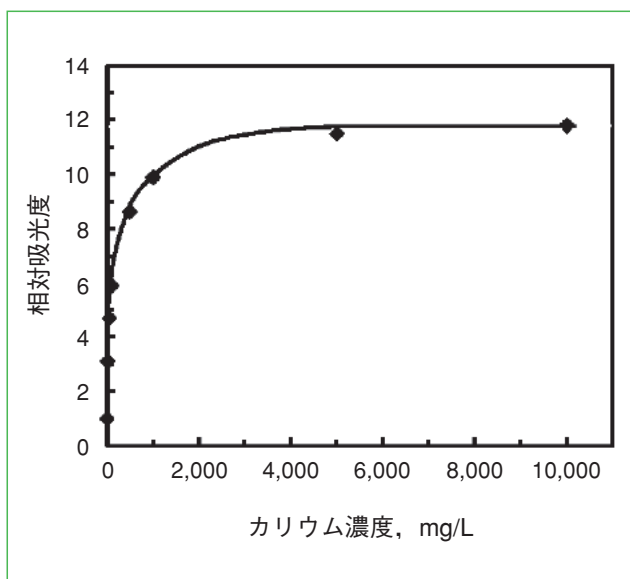


図2 イオン化干渉抑制剤の検討
カリウム濃度とCs相対吸光度の関係

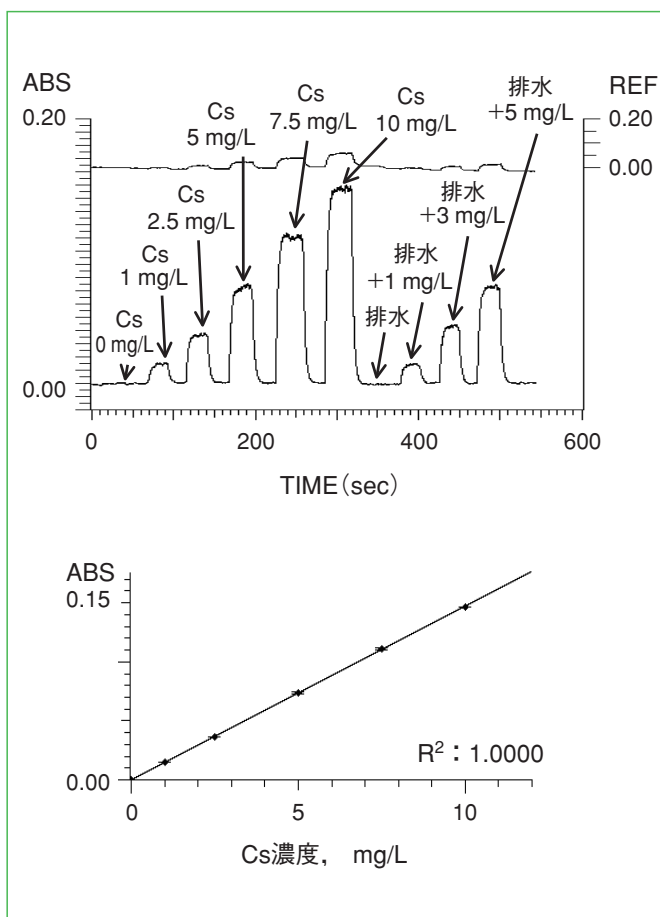


図3 フレーム法による工場排水測定時の
原子吸収プロファイルと検量線

表1 工場排水の分析結果

試料名	分析値(mg/L)	回収率(%)
工場排水	ND	—
工場排水+Cs 1 mg/L	1.03	103
工場排水+Cs 3 mg/L	3.00	100
工場排水+Cs 5 mg/L	5.03	101

3.2 電気加熱法

図4に示す通りCsの標準液のみ(◇)で検量線を作成すると反り上がり、また他の元素と比較すると吸光度が小さい。これらの現象を改善するため化学修飾剤に1000 mg/Lタングステン酸カリウム(■)を用いると、検量線の反り上がりが解消され、吸光度も2倍に向上する。

実試料として、水道水を分析した時の原子吸収プロフィールと検量線を図5に、水道水、河川水、海水の分析結果を表2に示す。各試料からCsは検出されなかったため添加回収試験を行ったところ、添加濃度と一致した分析値が得られ、本法がCsを正しく分析できる手法であることを確認した。

3.3 土壌試料などへの応用

本法を土壌や植物など固体試料の分析に応用した。各試料の前処理方法と分析結果を表3に示す。認証値もしくは参考値と一致した分析値が得られ、本法が固体試料においてもCsを正しく分析できる手法であることを確認した。

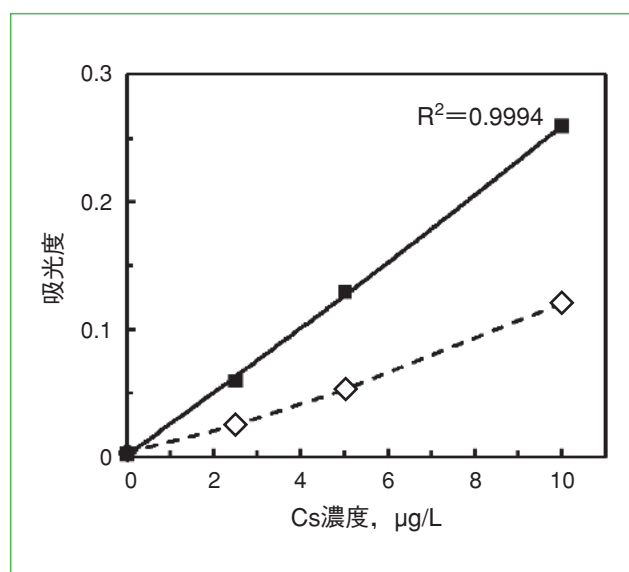


図4 電気加熱炉法における検量線

◇：化学修飾剤なし

■：化学修飾剤あり(1,000mg/Lタングステン酸カリウム)

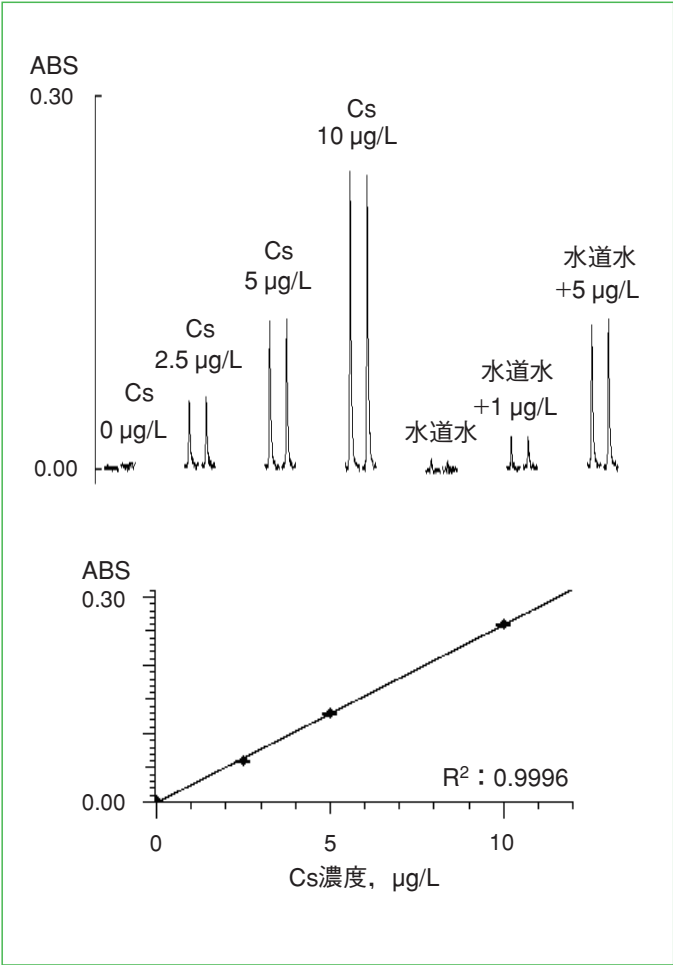


図5 電気加熱法による水道水測定時の原子吸収プロファイルと検量線

表2 水道水、河川水、海水の分析結果

試料名	分析値(µg/L)	回収率(%)
水道水	ND(0.22未満)	—
水道水+Cs 1 µg/L	1.04	104
水道水+Cs 5 µg/L	4.96	99
河川水	ND(0.22未満)	—
河川水+Cs 1 µg/L	1.00	100
河川水+Cs 5 µg/L	5.01	100
海水	ND(0.46未満)	—
海水+Cs µg/L	5.21	104

水道水：茨城県ひたちなか市水道水(2011年4月採取)
河川水：JSAC 0301河川水認証標準物質
海水：NRCC NASS-5 Seawater Reference Material for Trace Metals

表3 土壌、底質、焼却灰、植物の前処理方法及び分析値

試料名	前処理方法	分析値(µg/g)	認証値・参考値(µg/g)	回収率(%)
土壌：JSAC 0401 褐色森林土壌	硝酸—硫酸分解法	4.0	4.1	97
底質：NIST SRM8704 Buffalo River Sediment	硝酸—硫酸分解法	5.72	5.83±0.12	98
焼却灰：NIST SRM 1648 Urban Particulate Matter	炭酸ナトリウム融解法	2.94	3	98
植物：NIES No.23 Tea Leaves	硝酸—硫酸分解法	0.0901	0.0932	97

4. おわりに

環境試料中のCsを偏光ゼーマン原子吸光法で分析した例について紹介した。簡便で、よい再現性を示す方法である。

5. 参考文献

1)三村 均 他, 日本イオン交換学会誌, 22, 96(2011).
2)西岡 洋 他, 第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, p.107 (2011).
3)小坂浩司 他, 水道協会雑誌, 80, 70(2011).
4)山本和子 他, 日本分析化学会第60年会講演要旨集, p.196 (2011).
5)米谷 明 他, 日本分析化学会第60年会講演要旨集, p.291 (2011).
6)三浦和代 他, 第19回日環協・環境セミナー全国大会要旨集, p.19(2011).



1. 5th congress of the International Union of Microbeam Analysis Societies

(2011/5/22~27 韓国)

- 鈴木 裕也(日立ハイテクノロジーズ)他: The application of high-resolution secondary electron imaging with an aberration corrected electron microscope.
- 佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他: Structural observation and elemental analysis of lithium ion battery using air protection holder.
- 佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他: The latest application to materials using the Hitachi HD-2700 STEM and NB5000 FIB-SEM.

2. Microscopy & Microanalysis 2011(2011/8/7~11 米国)

- 今野 充(日立ハイテクノロジーズ)他: High-resolution SEM imaging with aberration correction for highly precise measurement of semiconductors.
- 黒田 靖(日立ハイテクノロジーズ)他: Development of a cryo-air protection holder for FIB/(S)TEM.
- 生頼 義久(日立ハイテクノロジーズ)他: Morphological characterization of ordered meso-pores on a mesoporous silica by high-resolution scanning electron microscopy.

3. 日本顕微鏡学会サマースクール(2011/8/25 北海道)

- 柿林 博司(日立ハイテクノロジーズ): 電子顕微鏡の理論と歴史
- 坂上 万里(日立ハイテクノロジーズ): SEMの基礎

4. EMAG 2011(2011/9/6~9 英国)

- 今野 充(日立ハイテクノロジーズ)他: High-resolution SEM observation at atomic level using a dedicated STEM with aberration correction.

5. 第27回分析電子顕微鏡討論会(2011/9/6~7 千葉県)

- 矢口 紀恵(日立ハイテクノロジーズ)他: FIB加工技術が拓いた高位置精度微細構造解析
- 松本 弘昭(日立ハイテクノロジーズ)他: 位置分解EELSによる固相合成BaTiO₃の反応機構解明
- 佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他: 雰囲気遮断FIB/STEMシステムを用いた活性材料の構造解析

6. SCANTECH 2011(2011/9/9 東京都)

- 森川 晃成(日立ハイテクノロジーズ)他: FIB-SEMを用いた電池材料の三次元構造解析

7. 日本植物形態学会第23回総会・大会(2011/9/16 茨城県)

塩野 正道(日立ハイテクノロジーズ)他：イオン液体を用いたヒカリモ浮遊相のSEM観察

8. 第52回日本組織細胞化学会(2011/9/24 石川県)

中澤 英子(日立ハイテクノロジーズ)：HT7700の機能と応用

9. 第149回日本金属学会 2011年秋季大会(2011/11/7~9 沖縄県)

森川 晃成(日立ハイテクノロジーズ)他：FIB-SEMを用いた磁性材料の微細構造解析

【要旨】 ハイブリッド自動車のモータや省エネルギーに使用されているネオジム磁石(NdFeB)材料の高機能化には、ナノ領域での構造観察や組成分析が必要となっていて、電顕の活用が期待されている。NdFeBは酸化されやすいため、通常の電解研磨や機械研磨などの前処理では酸化による試料表面の変質が問題となる。また、NdFeBは強磁性であるため試料サイズを小さくして磁性の影響を抑えることも必要となる。そこで、筆者らはNB5000形FIB-SEM複合装置を用いて試料をピンポイントで加工可能なマイクロサンプリング®法をNdFeB材料に適用した。バルク試料から直接試料片(約50×40×10 μm)を摘出したのち、FIB加工した断面を同装置内でSEM観察(加速電圧5 kV)し、さらにEDX分析(加速電圧20 kV)を行った。右図はFIB加工断面の反射電子像(a)とEDXマップ(b-d)である。(a)の反射電子像では結晶粒子(*)や三重点などの組織が観察され、EDXの結果、三重点(矢印)にはPrとNdが偏析していることが判明した。さらに、雰囲気遮断ホルダーを用いて薄膜試料を作製し、HD-2700 STEM装置にて高分解能STEM像を観察した。

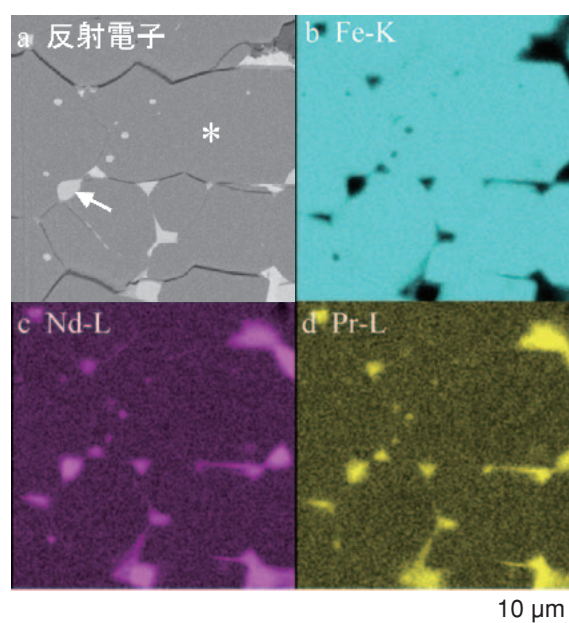


図 FIB加工断面の反射電子像(a)とEDXマップ(b-d)

本研究は、反応性の高い新素材など高機能化材料の解析において電顕の有効性を実証するものである。

10. 第31回LSIテストングシンポジウム(2011/11/9~11 大阪府)

鈴木 裕也(日立ハイテクノロジーズ)他：収差補正200kVSEMによるLSIトランジスタの高精度計測
 生頼 義久(日立ハイテクノロジーズ)他：ブロードイオンビームを用いた微細デバイスの断面作製の検討
 森川 晃成(日立ハイテクノロジーズ)他：イオンビームを応用したSi貫通電極内の空孔解析

鈴木 裕也(日立ハイテクノロジーズ)他：収差補正200 kVSEMによるLSIトランジスタの高精度計測

【要旨】最先端の半導体プロセスでは、TEMやSTEMを用いた原子レベルの膜厚管理技術が重要になっている。しかし、トランジスタ構造の大きさ20 nm以下となり、その部位にて正確な薄膜加工プロセスは難しく、解析のスループットを低下させている。

本研究は、収差補正STEM装置において、薄膜加工を必要としない原子分解能SEM観察技術の開発に取り組み、原子分解能SEM法を用いて、LSIトランジスタの高精度計測を検討した。NB5000 FIB

-SEMで加工した試料をHD-2700 STEMを用い、加速電圧200 kVのSEM像を取得した。

下図はFIBにて1.0 μm 厚さに加工したLSIトランジスタの断面SEM像とその一部拡大像である。SEM像では、Si基板にSi(111) $d = 314 \text{ pm}$ の結晶情報が得られている。この情報を用いて倍率校正を行うことによりTEM/STEMと同等の高い倍率精度が得られる。また、High-k膜とゲート酸化膜も高コントラストで観察できている。これらの結果よりCD測長への適用の可能性が示された。

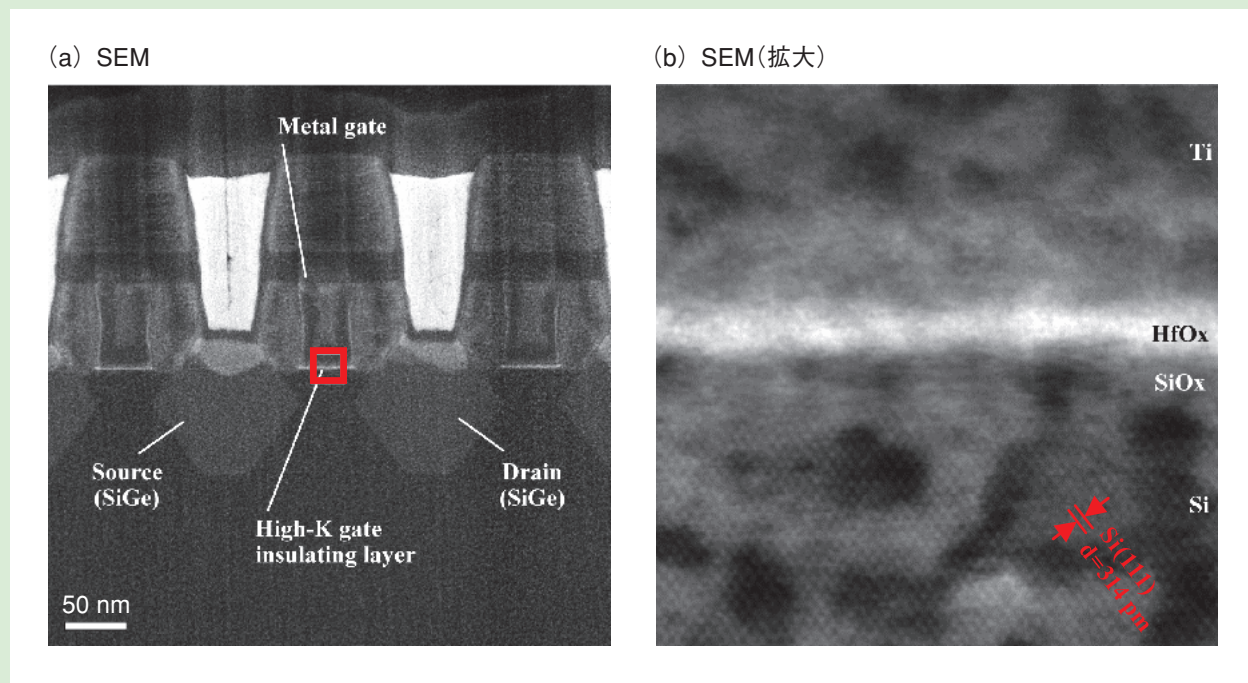


図 Si [110] 方向から観察したLSIトランジスタの断面SEM像(a)と□部の拡大像(b)

1. 日本分析化学会第60年会(2011/9/14~16 愛知)

坂元 秀之(日立ハイテクノロジーズ)他：非鉄精錬分野におけるヒ素形態分析の重要性
米谷 明(日立ハイテクノロジーズ)他：電気加熱原子吸光光度法による植物中のセシウムの分析
宝泉 雄介(日立ハイテクノロジーズ)他：HPLCポストカラム法によるバイオ医薬分析
伊藤 正人(日立ハイテクノロジーズ)他：日立液体クロマトグラフ50年の歩み

2. 第19回日環協 環境セミナー全国大会(2011/10/5~6 東京)

三浦 和代(日立ハイテックコントロールシステムズ)他：原子吸光法による環境試料中セシウムの分析

3. HPLC 2011 Dalian(2011/10/8~11 中国)

渡邊 正樹(日立ハイテクノロジーズ)他：Analyses of Biopharmaceuticals using High Performance Liquid Chromatography

4. 第244回液体クロマトグラフィー研究懇談会(2011/10/25 東京)

井上 陽子(日立ハイテクノロジーズ)他：バイオ医薬品生産管理におけるアミノ酸分析

【要旨】 アミノ酸はタンパク質の構成成分であり、重要な栄養素である。タンパク質生産において培地中のアミノ酸が重要な役割を果たしている可能性があり、培養中に培地中のアミノ酸を網羅的にモニタリングすることは、培地の設計や培養中のアミノ酸濃度のコントロール、また、培養中の細胞内プロセスの異常の有無の指標として有用であると考えられる。

そこで、抗体医薬品の製造を目的とした細胞培養において、異なる培養条件下での培地中のアミノ酸組成変化を解析した。その結果、培養中のアミノ酸組成をモニタリングすることにより、成分の過不足、細胞内プロセスの差異の検知が可能であることが示唆された。

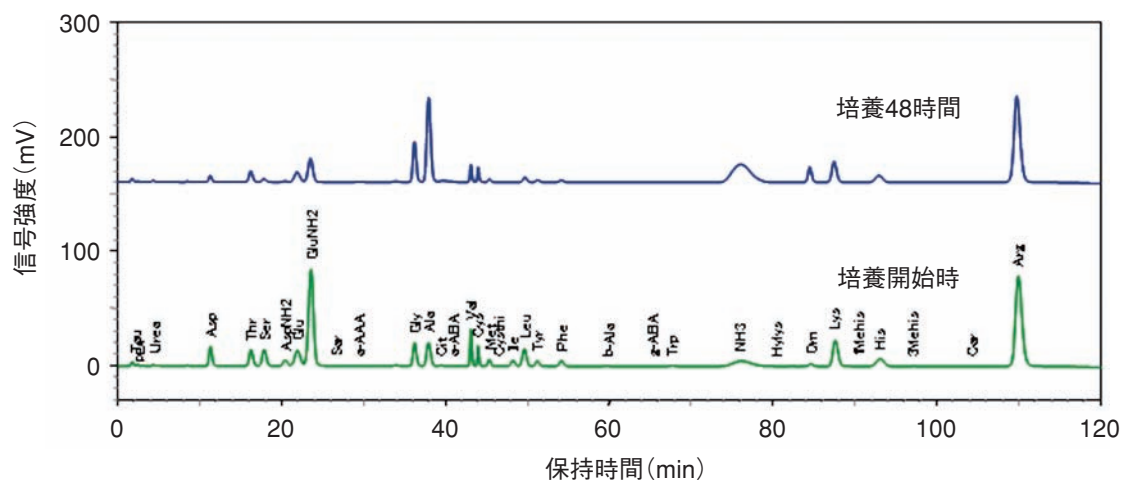


図 培養開始時および48時間後のアミノ酸のクロマトグラム

5. 2011 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry(2011/10/31~11/2 韓国)

宝泉 雄介(日立ハイテクノロジーズ)他: Analyses of Immunoglobulin Pharmaceuticals using High Performance Liquid Chromatography

[Summary] The use of antibody-pharmaceuticals has expanded enormously for cancer therapy in these years. Immunoglobulins are proteins, which makes control of post-translational modifications, such as a glycan and protein folding, of great importance. However, no standard approved quality control analyses for these glycans exist, with a variety of methods being tried for each product. In this presentation, the following three methods for the quality control of proteins will be introduced.

Peptide fingerprint analysis is one popular method for the quality control of proteins. Bovine serum albumin and immunoglobulin are digested by trypsin and then analyzed on a LaChrom C18

column using the Chromaster HPLC system. Good separation and reproducibility can be obtained.

Glycan structure may affect bioactivity of proteins, so glycans need to be examined for variations. A post-column method using phosphoric acid and phenylhydrazine can detect glycans on a peptide. We will present glycopeptide mapping using this method.

In both of these analyses, chromatograms are changed by glyco-related enzymes. These analyses are promising for quality control and production management of antibody-biopharmaceuticals.

井上 陽子(日立ハイテクノロジーズ)他: High-Performance Liquid Chromatography Analysis of Biopharmaceuticals

6. 分析化学 60, 873-876(2011)

山本 和子(日立ハイテックコントロールシステムズ)他: 偏光ゼーマンフレイム原子吸光分析法による希土類磁石中希土類元素の定量

[Summary] Rare-earth elements are essential materials for manufacturing high-performance products. Wasted home appliances are called "urban mines"; there are many parts that contain rare metals, such as rare-earth elements. For effective recycling, it is necessary to measure the rare-earth elements in urban mines. The measurement conditions of the rare-earth elements with polarized Zeeman atomic absorption spectrometry were optimized. In

the presence of ethanol and potassium nitrate, sensitivities of rare-earth elements were improved, and no interference of coexisting iron. Rare-earth magnets was chosen as an example of urban mines. In rare-earth magnets, Nd, Dy, Pr, Gd and Sm were measured by polarized Zeeman atomic absorption spectrometry. Spike recoveries were obtained from 90 to 110 %. Rare-earth elements in rare-earth magnets could be measured satisfactorily.

7. 環境と測定技術 38, No12, 11-16(2011)

蛭田 多美(日立ハイテックコントロールシステムズ)他: 硫酸処理/ジビニルベンゼン—メタクリレートポリマーカラム分画法による絶縁油中微量PCBの簡易定量

テクニカルデータ発行ミニファイル (バックナンバー紹介)

日立ハイテクが製品別に発行しているアプリケーションデータシート” TECHNICAL DATA” のご紹介です。

ここでご紹介するアプリケーションデータの詳細は下記のURLにアドレスいただき、S.I.navi(会員制サイト)にご入会いただければ直接インターネットで参照することができます。

<http://www.hitachi-hitec.com/sinavi/>

題目	S-3700N走査電子顕微鏡によるウィスカ成長過程の観察 Observation of a growth process of whiskers by an S-3700N SEM		
機種	走査電子顕微鏡 S-3700N Model S-3700N Scanning Electron Microscope		
シートNo	SEM No.144	発行日	2011年11月
要約	<p>走査電子顕微鏡(SEM)はミリメートル～ナノメートルオーダーでの観察が可能であり、材料解析に広く用いられています。電子基板などの不良発生の原因とされるウィスカ成長過程の観察もその一つです。ウィスカの発生場所特定のための広領域観察と単一ウィスカ(長さ数μm～数mm)の高倍率観察、さらには同一ウィスカの経時変化観察が求められます。広領域(ミリメートルオーダー)と高倍率観察を両立するには、高倍率でステージを移動させながら連続視野を観察して、広領域の情報を取得する手法があります。さらに経時変化観察には同一箇所の繰り返し観察がありますが、マニュアル操作では作業量が膨大で、見落としや位置の再現が困難であるため、経時変化観察の成功率は極めて低くなってしまいます。</p> <p>S-3700Nには高倍率での連続視野観察(オプション)に加え、同一領域を繰り返し観察することで経時変化観察を可能にする自動連続取込機能(特注)が搭載可能です。今回はこの機能を用いて、人為的にウィスカを発生させて、その成長過程を観察しました。さらにまた、ウィスカは環境温度に影響されることから、試料を冷却し、その成長過程についても観察しましたので、それらの結果について紹介します。</p>		
題目	卓上顕微鏡Miniscope [®] TM3000の特長と応用 Introduction of a Miniscope [®] TM3000 and its application to some materials		
機種	卓上顕微鏡 Miniscope [®] TM3000 Tabletop Microscope TM3000		
シートNo	SEM No.145	発行日	2011年11月
要約	<p>走査電子顕微鏡(SEM)は試料表面の微細構造の観察及び分析装置として、バイオから半導体、エレクトロニクスまで、多岐にわたる分野で幅広く利用されています。SEMは汎用的なツールである反面、設置場所の制限や、良好な画像を取得するための操作習得や観察条件設定に時間を要する、といったことがあります。そこで今回は、これらを払拭し、身近に置いて簡単に使用できることをコンセプトにした、小型卓上顕微鏡Miniscope[®] TM3000の主な特長と応用例について紹介します。</p>		
題目	イオン液体のSEM観察への応用(1) Application of ionic liquid for SEM observation		
機種	SEM全般 Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8000 Series		
シートNo	SEM No.146	発行日	2012年 1 月
要約	<p>イオン液体は、常温で液体状態の塩であり、新規の液体として材料科学や電気化学など様々な分野で注目されています。蒸気圧がほとんどなく、イオン伝導性を有するというイオン液体の性質を利用して電子顕微鏡の前処理への適用が検討されています。特に、走査電子顕微鏡(SEM)では、液滴がチャージアップせずに観察されることから、チャージアップ軽減材としての活用が期待されています。本稿では、イオン液体を用いた絶縁物の観察例についてご紹介します。</p>		

題目	FE-SEM SU8000によるLiイオン電池材料の観察 Observation of a lithium ion battery by an FE-SEM SU8000		
機種	超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 SU8000シリーズ Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8000 Series		
シートNo	SEM No.147	発行日	2012年 1 月
要約	リチウムイオン電池 (LIB: Lithium-ion battery) の寿命命化や高容量化のために、電極材料の研究開発が活発に行われています。これら電池性能は、材料の表面形状や分散状態、立体構造により大きく左右されるため、SEMによる形態評価が必要となっています。本稿では、超高分解能と多様な信号検出機能を併せ持つSU8000形FE-SEMを用いて、LIBに用いられる各種部材の表面形態の観察例を紹介します。また、最近、LIBの製造や使用状態を保持したまま観察するために、雰囲気遮断下での試料加工や観察が求められており、雰囲気遮断による観察例についても紹介します。		

題目	プログラム機能つき電子冷熱恒温セルホルダによる蛍光試料の温度特性評価 Temperature-characteristics evaluation of a fluorescent sample by programmable thermoelectric cell holder		
機種	F-7000形分光蛍光光度計 Model F-7000 Fluorescence Spectrophotometer		
シートNo	FL No.51	発行日	2012年 1 月
要約	分光蛍光光度計を用いて、材料分野における塗料・インクなどの蛍光素材や、バイオ分野におけるDNA、たんぱく質、細胞などの温度特性評価を行うニーズが高まっています。 F-7000形分光蛍光光度計の高速スキャンを生かした3次元時間変化測定は、数秒単位で蛍光スペクトルの時間変化を追跡することができ、上記のような試料の温度特性の経時変化を検討するのに最適です。また、従来、温度依存性の評価は、固定波長における蛍光強度の変化を測定していましたが、プログラム機能付き電子冷熱恒温セルホルダ(P/N: 5J0-0122)を用いて3次元時間変化測定を行うことで、温度依存性を蛍光スペクトルとして得ることができます。本付属装置は、温度変化プログラムを作成し、電子冷熱制御による温度調整が可能です。ここでは、インク、DNA、リボソームの温度変化測定例を紹介します。		

題目	フレイム原子吸光法による肥料の成分分析(1)～化成肥料中カリウム、マグネシウム、マンガンの測定～ Determination of K, Mg and Mn in Chemical Fertilizer by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry		
機種	Z-2010シリーズ日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Model Z-2010 Series Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer		
シートNo	AA No.126	発行日	2012年 1 月
要約	作物の生育には窒素・リン酸・カリなどの栄養分が必要です。そのため、これらが不足しないように肥料として栄養分を補う必要があります。肥料取締法において、肥料は農林水産省が指定する堆肥や米ぬかなどの特種肥料と、それ以外の普通肥料とに大別されます。普通肥料は肥料成分(窒素・リン酸・カリなど)の最小含有量、有害成分(ヒ素・カドミウム・水銀など)の最大含有量等について国の規格が定められています。肥料成分は形態別で成分保証されており、その保証成分量の記載が義務付けられています。ここでは、化成肥料の肥料成分のうち原子吸光法での測定が定められている水溶性カリ(W-K ₂ O)、く溶性苦土(C-MgO)およびく溶性マンガン(C-MnO)の測定例を紹介します。		

題目	分光光度計による太陽電池部材のヘーズ(曇り度)の測定 Measurement of solar cell's haze by spectrophotometer		
機種	U-4100形分光光度計(固体試料測定システム) Model U-4100 Spectrophotometer (Solid sample measurement system)		
シートNo	UV-VIS No.149	発行日	2012年 1 月
要約	太陽電池は近年の環境問題への関心が高まる中、世界的に注目を集めています。太陽電池の高性能化のためには、発電効率の向上が重要です。発電効率向上のために、光学特性の研究開発が盛んに行われているのがテクスチャ基板です。テクスチャ基板の山型の構造は入射した光を内部反射により閉じ込め、拡散させる機能を持ちます。その結果、発電層にて多くの光が利用可能となります。しかしながら、過度な拡散は発電の妨げになるとされ、拡散性が大きく、しかし発電を妨げない程度のテクスチャ構造という両者のバランスが重要と考えられています。 拡散性の評価の指標としてはヘーズが用いられています。ここでは、平行のビーム形状を持ち、太陽光により近い条件で測定が行えるU-4100形分光光度計を用い、上記JISを応用したヘーズの算出方法を紹介しています。		

トピックス
TOPICS

東京ソリューションラボ開設

2011年12月、科学機器関連製品におけるお客様との連携強化を目的として、かながわサイエンスパーク(神奈川県川崎市)に「東京ソリューションラボ」を開設しました。

このラボは、グローバルアプリケーションセンタのサテライトラボとして、これまで、サイエンスラボトリ(茨城県ひたちなか市)にて実施してきた電子顕微鏡や分析装置のデモンストレーションや機器操作実習を行います。

かながわサイエンスパークR&Dビジネスパーク 1 階と 3 階の約600坪のフロアに設置されたラボには、製品のデモ室や試料前処理室のほか、お客様とのお面談や会議用の大小ミーティングルームが設けられています。

■ 1階フロア

電子顕微鏡の主力製品である超高分解能電界放出形FE-SEM SU8000シリーズ、汎用形Hi-SEMシリーズをはじめ、200 kV STEM装置HD-2700や120 kV TEM HT7700が設置されています。これらの製品にはX線分析装置なども装備され、観察のみならず、各種分析ニーズに対応しています。さらに、集束イオンビーム加工装置FB2200やイオンミリング装置IM4000などの試料前処理装置を設置して、試料加工から観察・分析まで、一連の電子顕微鏡作業を行うことができるようになっています。

■ 3階フロア

分析装置の主力製品である、高速液体クロマトグラフChromasterをはじめ、高速アミノ酸分析計L-8900のほか、分光光度計U-4100やU-3900シリーズ、F-7000分光蛍光光度計などを設置しています。また、一部の製品については、お客様先でのオンサイトデモも実施しています。このように、科学機器に関する多機種の装置を設置して、お客様のさまざまなニーズに対応したデモを行っています。

さらに、今後、このラボでは、大学や研究機関との共同研究など連携強化を積極的に図っていきます。首都圏という利便性を生かして、お客様のニーズを迅速に、かつ的確に把握し、製品やアプリケーション開発へフィードバックし、お客様にご満足いただける、より良い製品づくりをめざしてまいります。



東京ソリューションラボ受付

超高分解能電界放出形
FE-SEM SU8040高速液体クロマトグラフ
Chromaster

新製品紹介

NEW PRODUCTS

平沼全有機炭素測定装置TOC-2300

光触媒酸化チタン酸化法を採用し、全有機炭素(TOC)を効率よく、低ランニングコストで測定できる装置TOC-2300を発売しました。

【主な特長】

- (1) TOC測定の正確性はIC(無機炭素)の処理に大きく影響します。TOC-2300はIC/TOC逐次測定で、ICに起因するTOC測定誤差を極力抑えることができます。
- (2) 定量下限値10 ppbを達成。日本薬局方規定の装置条件をクリアしています。
- (3) 高価な白金触媒や高純度空気が不要です。また、酸化剤も使わず、有害な廃液を排出しません。



〈掲載記事の訂正とお詫び〉2011年9月8日に発行した「VOL.54 No.2」の「SU8000形FE-SEMによるリチウムイオン電池材料の観察」において、掲載内容に誤りがございました。皆様にお詫びするとともに、以下の通り訂正させていただきます。

- ・掲載ページ：24ページ
- ・誤記掲載：2.リチウムイオン電池部材の観察
- ・誤①負極→正①正極 ・誤②カーボングラファイト/グラファイト粒子/グラファイト→正②金属酸化物

詳細は<http://www.hitachi-hitec.com/science/member/sinews.html>にて改めてご確認くださいようお願い申し上げます。

株式会社日立ハイテクノロジーズ

北海道支店	札幌	(011)707-3200	本社(サポートセンタ)	東京	(03)3504-7211	四国営業所	高松	(087)814-9911
東北支店	仙台	(022)264-2219	中部支店	名古屋	(052)219-1881	九州支店	福岡	(092)778-3000
			関西支店	大阪	(06)4807-2511			
			京都営業所	京都	(075)241-1591			

分析機器に関する各種お問い合わせは…

お客様サポートセンタ 電話(03)3504-7211

受付時間 9:00~11:50 12:35~17:30(土・日・祝日および弊社休日を除く)

本ニュースは会員制情報検索サイト「S.I.navi」でもご覧になれます。

ご入会は無料ですので、下記URLにアクセスください。

<http://www.hitachi-hitec.com/sinavi/>

〈編集後記〉

昨年の東日本大震災は、未曾有の被害をもたらし、今でも癒されない傷の映像がTVより流れています。一方では、復興を担う若い世代の方達が、自覚をもって前向きに進む姿も報道されています。若者のこの姿こそ、希望に溢れる世界が広がる原動力です。

さて、このような時代における分析の役割を考えてみました。多くの方々が、エネルギーに活躍するためには、やはりそれを支える生活環境の保全や健康が大変重要です。分析は、水や食品などの有効成分や有害成分を定量的に評価する役割を果たし、社会に大きく貢献しています。ま

た、分析において正確な数値を得るためには、物差しとなる標準物質の整備も必要です。巻頭言では、一般財団法人化学物質評価研究機構の四角目先生に標準物質の役割と信頼性確保に関するご意見を記事にさせていただきました。是非ご一読をお願いいたします。(佐藤 記)

■インターネットホームページ

URL: <http://www.hitachi-hitec.com/science/>

■本ニュースに関するお問い合わせは、右記または、(株)日立ハイテクノロジーズの上記各事業所へご連絡ください。

○(株)日立ハイテクノロジーズ 事業管理部
〒105-8717 東京都港区西新橋1-24-14
電話(03)3504-5833 FAX(03)3504-7756

○(株)日立ハイテクノロジーズ

那珂事業所グローバルアプリケーションセンタ
〒312-0057 茨城県ひたちなか市石川町11-1
電話(029)354-1970(代)

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
March, 2012 VOL. 55 No. 1

発行日 2012年3月16日
編集人 佐藤 剛
発行人 小島 正也
発行 株式会社日立ハイテクノロジーズ
〒105-8717
東京都港区西新橋1-24-14
電話(03)3504-5833(ダイヤルイン)
印刷 日立インターメディアックス株式会社