

巻頭言

先頭に立って 第三の死の 谷を渡る

Lead to Overcome the Third Death Valley
(株)日立ハイテックサイエンスへの期待



東京大学副学長

きたもり たけひこ
北森 武彦

第三の死の谷

我が国では研究開発が産業に結びつかないと言われて久しく、大学のミッションから産業構造や市場特性、国民性に至るまで、いろいろな観点から議論されてきた。なぜ新技術から新市場が拓けないか。分析機器や科学機器の分野で言えば、ノーベル賞を受賞したMALDI/MSという技術は、国内企業が世界で初めて製品化した日本発の新技術である。しかし、製品化しても市場を形成することはできなかった。ところが、海外企業が同じ技術を製品化すると多数売れて、バイオの分野が大いに進展したので、その貢献からノーベル賞の対象となった。1,000億円を超える大きな市場ができた。バイオ技術の進展で二次的な経済効果や雇用効果はさらに大きい。この例だけではない。やや状況は違うにせよDNAシーケンサーなども同様で、国内の産業だけでは市場を拓くことはできなかった。DNAシーケンサーは装置と試薬を合わせれば一兆円産業に成長しているという。こうした例だけでなく、日本が世界で初めて製品化しておきながら日本で市場が拓けない例は業種を越えて少なくないという。

これまで大学と企業の間に横たわる基礎と応用、そして応用と実用(製品化)のギャップが注目されてきた。これを第一と第二の死の谷とすれば、製品化と市場創成の間に横たわる

CONTENTS

巻頭言

- ・先頭に立って第三の死の谷を渡る
北森武彦 1

巻頭言によせて

- ・市場創成に向けて、多様化する市場に
多角的なシーズで応える
池田俊幸 4

報文

- ・雰囲気制御したSEM/STEMその場観察
による燃料電池用電極触媒の耐久性評価
林 灯 5
- ・キレート樹脂濃縮法/ICP-MSによる
環境水中微量元素の多元素同時分析
藤森英治 9
- ・ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の
開発とその磁性材料・磁気デバイスへの応用
齊藤 準 14

・遮熱塗料

川崎 実 庄司和子 19

解説

- ・日立卓上顕微鏡Miniscope® TM3030の
特長と観察例
根本直也 西村雅子 安島雅彦 22
- ・高速・高感度分析を可能とし自動収差補正機能
を搭載したHD-2700走査透過型電子顕微鏡
稲田博実 平山陽一 田村圭司 寺内大輔
滑川亮史 七字武治 佐藤高広 鈴木裕也
今野 充 田中弘之 齋藤浩一郎 下山 渡
中村邦康 橋本隆仁 25
- ・日立超高速液体クロマトグラフ
ChromasterUltra Rsの紹介
和田宏之 竹田明弘 秋枝大介 清水克敏
蛭田多美 宝泉雄介 伊藤正人 30

・日立紫外可視近赤外分光光度計

UH4150の紹介
玉島孝弘 堀込 純 35

学会発表ミニファイル 38

テクニカルデータ発行ミニファイル 42

新製品紹介

- ・日立電子顕微鏡用イオン液体
HILEM® IL1000 45
- ・雰囲気遮断冷却ホルダー 46
- ・蛍光X線分析装置EA1000VX/AIII 47
- ・コロナマルチマイクロプレートリーダー
MTP-900Labシリーズ 47

S.I.naviのご紹介 48

第三の死の谷こそ、日本の大きな課題ではないだろうか。市場創成できなければ国にしても企業にしても研究開発投資は活かされない。

パラダイムシフト

日本の企業は既に存在する市場のシェア争いには積極的に参戦しても、存在しない市場を創成ことは大変苦手なように見受けられる。高度成長時代、先行する目標製品を越えようと大企業中心に終身雇用のもとに一丸となって努力し、よりよい製品をより安く競争してきた。しかし、追いつけ追い越せからフロントランナーに立ち、今度は先進国の一員として自ら目標を創り出さなければならなかった歴史的転換期に、日本は地団駄を踏んでいるようにさえ見える。

日本は基礎研究に強く製品化に繋げることも早い。初期市場の創成に多くの課題があると言えよう。単に科学技術先進国を目指す時期はとうに過ぎ、創造した科学技術を経済効果に繋げることを意味する経済用語「イノベーション」が問われている。

さて、この課題、製品と市場の関係であるから産の問題ではある。大学のイノベーションと言われると違和感がある。しかし、日本の場合、以下に述べるように学にも大いに関連する課題でもある。まず、どのようにして海外でMALDI/MSやDNAシーケンサーの市場ができてきたのか。海外、特に米独では新技術の作り手、売り手、買い手、使い手の人材層に厚く、彼等は初期市場創成に広く係わっている。新技術は使われて初めて価値が認められる。マーケティングは重要だが、新技術ではポジショニングはさらに重要である。ポジショニングとは、買い手と使い手がどのような科学技術の動向を見据え、そこに新技術を投入するとどのような効果があるか経済効果を計ることである。独創技術であればあるほど既存市場は存在せず、マーケティングの手法は成立しにくくなる。

このポジショニングには独創新技術の怪しさも妖しさもわかっている人達でなければ推し量ることはできないであろう。すなわち、博士人材である。博士人材は研究開発のためだけではない。一国の年間の博士輩出数とGDPが強い相関を示すことにも関係しているだろう。¹⁾ここでは博士問題については言及しないが、日本は新技術による市場創成の環境も無ければ担い手にも乏しいともいえる。

知識基盤経済と人材国際戦略

このように、人材が知識を、知識が技術を、技術が価値を、そして別の知識が価値を認め、価値が市場を

創成していく。この連鎖は知識基盤経済と呼ばれ、先進国のみならず途上国や新興国もこの認識のもとにあり、各国とも高等教育に掛ける期待を大きくしている。そのため、先進国は高等教育の世界進出を、途上国と新興国は自国の発展のために高等教育の本格的な導入に意欲的であり、利害が一致している。知識基盤経済に立てば、大学は人材供給の要としてその中心にあり、一定量以上の人材供給を果たすため、優秀な留学生と教員の争奪戦は国境を越えて熾烈を極めていえると言えよう。彼ら留学生は日本で学び、いずれ祖国に帰り祖国に貢献する気概にあふれている。したがって、大学が人材として彼らを世に送り出した後、彼らが日本で活躍して第三国や祖国に移れるキャリアパスを確保しなければならない。雇用もふくめ、人が動いて発展できる社会システムである。よいところは維持し、変えるべきところは変えていき、将来を見据えた日本独自の社会システムを構築していくべきであろう。生き残りをかけた人材戦略は大学だけではなく、それを必要としている産業界と社会全体で改革を進めなければならない。

日立ハイテクサイエンスに期待する

こうした状況で新生日立ハイテクサイエンスへの期待は大きい。

一つはMALDI/MSやDNAシーケンサーと同じ轍を踏まず、独創技術で新しい市場を創成することである。買い手と使い手はどこを向いているのだろうか。若者の人口が半減し高齢者はむしろ増えていけば、この国の医療システムが破綻することは明白であり日頃のケアはますますパーソナル化するであろうし、途上国や新興国の生活レベルの向上は日本の経験より遙かに速く、食料や環境モニターも分散化するであろう。先端研究ではバイオは単一細胞に向かいシーケンサーは次々期に。少し考えただけでも独創技術をポジショニングする機会に溢れている。宣伝するつもりはないが、我々のデバイス化技術もその一翼を担うであろう。

二つ目は産学連携して優秀な人が動いてステップアップできる社会の構築である。特に分析機器は典型的な先端技術集約産業であり、ここで働く人材の国内供給は遠からずして追いつかなくなるであろう。雇用システムを含む新しい環境が必要になってくる。高度な技術と優秀な人材に恵まれている日立ハイテクサイエンスが小回りを効かせて率先してくれるものと期待し、新会社設立のお祝いとしたい。

- 1) 北森武彦, 工学系大学院の将来, IDE現代の高等教育 552, 22-27 (2013)

著者略歴

北森 武彦 (きたもり たけひこ)

昭和30年6月1日(満58歳)

昭和55年 3月 東京大学教養学部基礎科学科卒業(物理・数学コース)
4月 (株)日立製作所エネルギー研究所研究員
平成元年 2月 工学博士
4月 東京大学助手(工学部)
平成2年 6月 東京大学講師
平成3年 11月 東京大学助教授
平成10年 4月～平成21年3月 (財)神奈川科学技術アカデミー プロジェクトリーダー兼任
平成10年 7月～東京大学教授
平成20年 4月～平成22年3月 東京大学評議員、工学系研究科副研究科長
平成22年 4月～平成24年3月 東京大学評議員、工学系研究科研究科長、工学部長
平成24年 4月～東京大学副学長
平成25年 4月～東京大学環境安全本部長

賞 罰:

昭和62年 4月 日本分光学会論文賞
平成元年 4月 科学技術庁長官賞注目発明
平成3年 4月 市村学術賞
平成10年 5月 日本分析化学会論文賞
平成12年 6月 ポーランド化学会賞(Best Presentation Award)

平成18年 3月 日本化学会学術賞
平成20年 12月 IBM Faculty Award
平成21年 9月 日本分析化学会学会賞

専門分野:

拡張ナノ流体デバイス工学、分析化学、マイクロ・ナノ科学

主な研究テーマ:

レーザー分光分析法に関する研究
マイクロ・ナノ化学デバイスに関する研究

その他:

平成14年 4月～平成16年3月 化学とマイクロ・ナノシステム研究会 会長
平成16年 4月～平成20年3月 化学とマイクロ・ナノシステム研究会 監事
平成17年 4月～ Chemical and Biological Microsystems Society 副会長
平成18年 4月～平成20年3月 日本分析化学会 副会長
平成20年 4月～平成23年3月 日本分析化学会 監事
平成21年 10月～南オーストラリア大学Adjunct Research Professor
平成22年 6月～ 中国湖南大学国家重点研究センター 国際諮問委員
平成24年 3月 八大学工学系連合会 会長

市場創成に向けて、多様化する市場に 多角的なシーズで応える

Towards market creation, diverse seeds meet the needs of diversified market

日立ハイテクグループは、2013年10月1日付けでグループ内の分析機器事業を日立ハイテクサイエンスに統合しました。日立ハイテクサイエンスは、セイコーインスツル株式会社より日立ハイテクノロジーズが全株式を取得したエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社を前身とします。同社が長年にわたって築き上げてきたX線、熱分析、イオン光学、物理計測、原子間力顕微鏡などの技術と、日立ハイテクグループ内で培ってきた多様で競争力の高い分析技術を集約することで、複雑化、多様化する分析ニーズにタイムリーに応えていくことをめざしています。

スマートフォンをはじめとする小型情報端末や、リチウムイオン電池など、現代社会を支えるデバイスの製造では、これまで以上に微細なレベルでの高い精度が要求されています。一方で、経済のグローバル化が進む中、海外製造拠点における品質の確保や歩留り向上も課題となっています。分析機器は従来からの研究・開発段階での利用だけではなく、製造現場における日常的な品質管理への適用など、産業界における分析機器へのニーズや必要とされる技術も大きく変化しています。

日立ハイテクグループの分析・計測技術は、光学技術と電子ビーム技術を二つの大きな柱として発展してきました。分光技術を用いて血液などの成分を迅速に分析する生化学自動分析装置、電子顕微鏡技術を応用した半導体デバイス検査装置、光学技術と流体制御技術を活用したDNAシーケンサーなど、高度な技術シーズを時代とともに変化する社会ニーズと結びつけた装置で、グローバル市場でも高いシェアを獲得してきました。

また最近では、蛍光X線技術、ラマン分光技術、質量分析技術など、古くからある分析技術が、新しいニーズと結びついて再び価値を生み出す例も増えてきました。最先端技術を追うことはもちろん重要ですが、一つ一つは小さくても多様なシーズを幅広く持つおくことも必要です。これらの異なる技術を融合し、連携・進化させることでお客様が「見えなかったもの」、「計れなかったもの」、「解析できなかったもの」の分

析・計測を可能にし、新たなソリューションを提供することも可能となります。こうしたことから、今回、日立ハイテクグループ内の分析機器事業を集約したのです。

今後はグループ内外でのオープンイノベーションにも力を入れ、技術シナジーを最大限に発揮することをめざします。日立ハイテクグループの分析装置・電子顕微鏡を揃え、お客様へのデモンストレーションや実習に対応したラボも活用しながら、お客様の真のニーズを捉えることにも力を入れていきます。

分析装置はさまざまな分野の研究開発を支え、科学技術の発展にも欠かせないものです。そして、そのニーズは日々変化し、さらに多様化していくでしょう。その多様化するニーズに多角的な技術力をもって迅速に応えること、それが新たな市場の創出につながると考えます。日立ハイテクグループは、基盤となる分析技術そのものの裾野の拡大と進展、お客様のニーズに応える課題解決型の装置の提供を両輪として、先頭に立って推し進め、科学技術と産業の発展の一助となることで、広く社会に貢献していきたいと考えています。



株式会社日立ハイテクノロジーズ
執行役
株式会社日立ハイテクサイエンス
代表取締役社長

池田 俊幸

著者略歴

1980年日立製作所入社。同社那珂工場において自動分析装置、検体搬送自動化システムの開発などを経て、2011年4月日立ハイテクノロジーズ執行役、2013年4月日立ハイテクサイエンス代表取締役社長。日本医療機器産業連合会理事、一般社団法人日本臨床検査標準協議会常任理事、医療機器業公正取引協議会理事。

雰囲気制御したSEM/STEMその場観察による燃料電池用電極触媒の耐久性評価

Studies on Degradation Mechanism of Electrocatalysts for Fuel Cells through In-situ SEM/STEM Observation



林 灯

九州大学
水素エネルギー国際研究センター
准教授
学位 Ph.D. in Chemistry

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、2009年に定置用として一般市販が開始され、2015年には世界主要自動車メーカーが燃料電池自動車の市販を計画している。しかしながら、燃料電池の本格的普及には性能や耐久性及びコストの飛躍的向上が求められる。燃料電池の構成材料の中でも、電池性能を最も左右する重要な要素が電極触媒であり、通常Ptナノ粒子がカーボン担体に担持された材料が用いられる。また、燃料電池の劣化に関しても、起動停止動作やアイドリング時に起こるPt触媒の溶解が主要因であることが知られている。特に起動時には、カソード電位は最高1.5 V程度まで上昇し、カーボン担体が腐食(酸化)される¹⁾。それに伴いPt-カーボン担体間の相互作用が低下し、Pt触媒の粒子成長や担体からの脱落・溶解などが起こり、電極触媒が劣化する。このことからカソード側の触媒について、触媒・担体・触媒-担体相互作用を見直し、耐腐食性の新規材料を提案することで、燃料電池の耐久性を向上する研究が近年進められている。我々のグループでは、カーボン担体に熱処理を加えることで、グラファイト表面を形成し、そのグラファイト化度を制御することで、電極触媒の耐久性の向上に成功している²⁾。

電極触媒の性能評価方法としては、ハーフセルというカソード側だけを評価する方法と膜電極接合体(MEA)を作成して燃料電池セルとして評価する方法が挙げられる。どちらの場合でも、その耐久性評価においては、燃料電池実用化推進協議会が提案する電位サイクルプロトコル^{1), 3)}に基づき行われるのが一般的である。例えば、自動車の起動停止動作を模擬した電位サイクルプロトコルでは、1.0-1.5 V間のサイクル

を1サイクル2秒で繰り返す。6万サイクル繰り返すことで、約20年の耐久性を評価することができる。一般的な大学の研究室内でも行える、有用な評価方法である。しかしながら、一方では、1万サイクルごとの劣化など詳細に評価していくと、6万サイクル終了後までに1サンプルあたり2~3日有することになる他、劣化メカニズムの解明に繋がるサイクル途中のナノ構造変化についての検討等は困難である。

そこで、今回、日立ハイテクノロジーズの松本氏らの協力により、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法を用いて、In-situ SEM/STEMで同時観察し、30分という短時間で電極触媒の耐久性を評価する新たな方法⁴⁾を試みた。

2. 実験条件

本研究では、In-situ TEM用に開発された空気供給システムとSEM機能を搭載したTEM/STEMを用いて、空気雰囲気下におけるカーボン上のPtナノ粒子の挙動について、その場観察を行った。試料加熱温度200℃で観察試料近傍に空気を導入しながら、30分間、In-situ SEM/STEM同時観察を行った。観察試料は、市販のVulcan XC-72を用いて、Ptアセチルアセトナート前駆体とした方法⁵⁾で作成したPt/VCを用いた。また比較として、Vulcan XC72を1,600℃で熱処理することで、表面をグラファイト化した後、同様の方法でPtを担持したPt/GVC1600を用いた。Ptの担持量は両サンプルとも約20%ものを利用した。ここで、両サンプルは、上記で説明した電位サイクルプロトコルに基づき評価済みで、グラファイト化表面を持つPt/GVC1600において、耐久性が向上することを既

[4825]

報
文

雰囲気制御したSEM/STEMその場観察による燃料電池用電極触媒の耐久性評価

に報告している²⁾。また、Ex-situ SEM/STEM観察において、この2サンプル以外に、市販のKetjen Black EC600-JDに、同様にPtを担持したPt/KB触媒を用い

た。Pt/KBは、電位サイクル試験で最も低い耐久性を示したサンプルとして、Pt/VCやPt/GVC1600と比較するために評価した。

3. In-situ SEM/STEM観察

図1に、Pt/VCとPt/GVC1600の空気導入1分、15分及び30分後のSEM写真を示している。図1(a)に示すように、初期のPt/VCでは、カーボン担体表面上に約2 nmのPt粒子が均一に分散しているのが分かる。空気導入後、カーボン担体上でのPt粒子の動きとそれに伴う凝集・粗大化はほとんど見られず、図1(b)

に示した15分後のSEM写真からも分かるように、カーボン担体内部へのPt粒子の侵入過程が動的に観察された。その後、カーボン担体形状は保持されているが、反応時間の進行に伴い表面構造はポーラス状に変化し、30分後には、図1(c)に示すように、ほとんどのPt粒子が担体内部へ埋没することが分かった。

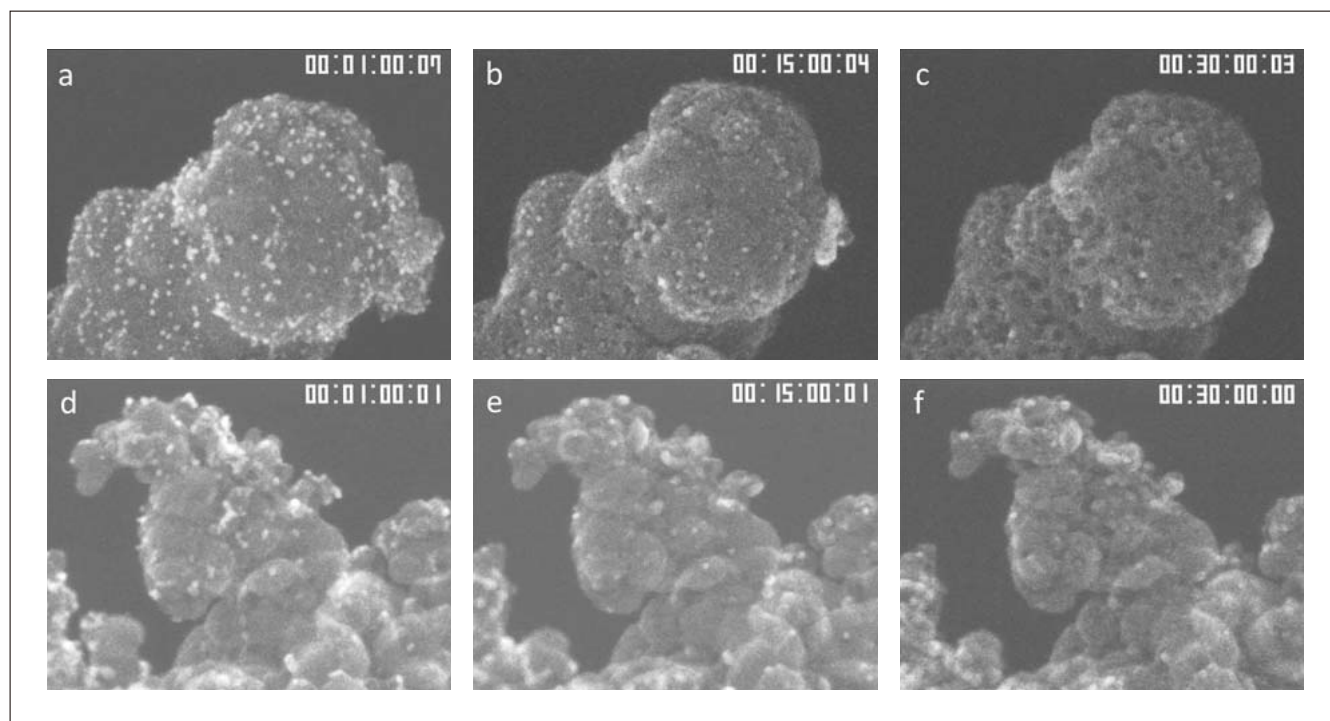


図1 In-situ SEM 観察。空気導入 (a) 1分, (b)15分, (c)30分後のPt/VC及び(d) 1分, (e)15分, (f)30分後のPt/GVC1600。

図2(a)に示すSEM/STEM同時観察画像を見ると、初期では両方の画像でほぼ同様のPt粒子が確認できていることから、Pt粒子はカーボン担体の表面にのみ存在することが示唆されている。一方、30分後図2(b)では、SEMとSTEM画像において大きな違いが見られ、STEM画像のみでは明らかでなかった触媒の劣化が、SEMと同時観察することで、粒子成長よりも埋没という現象が主要因で、活性サイトの減少により起こることがわかった。

GVC1600においても同様に、空気導入初期図1(d)には、Pt/VCに比べ分散性は若干悪いものの、2~3 nm程度の粒子がカーボン担体上に担持されていることが

確認できた。一方、空気を導入するにつれて、図1(e)に示すように、Pt/GVC1600では、Pt/VCではほとんど見られなかったカーボン担体表面でのPt粒子の移動に伴う、粒子の凝集・粗大化が見られた。この時点で、Pt粒子が担体内部へ侵入していく様子は観察されなかった。その後、反応時間が経過するにつれ、Pt粒子の担体内部への埋没が若干見られるが、30分後のSEM画像図1(f)からも分かるように、Ptの埋没が大きく抑制されることが分かった。図2(c)と2(d)に示すように、初期及び30分後において、SEMとSTEM同時観察画像に、Ptの分散状態の大きな違いが見られないことから、Pt粒子の担体内部への埋没が大きく抑制さ

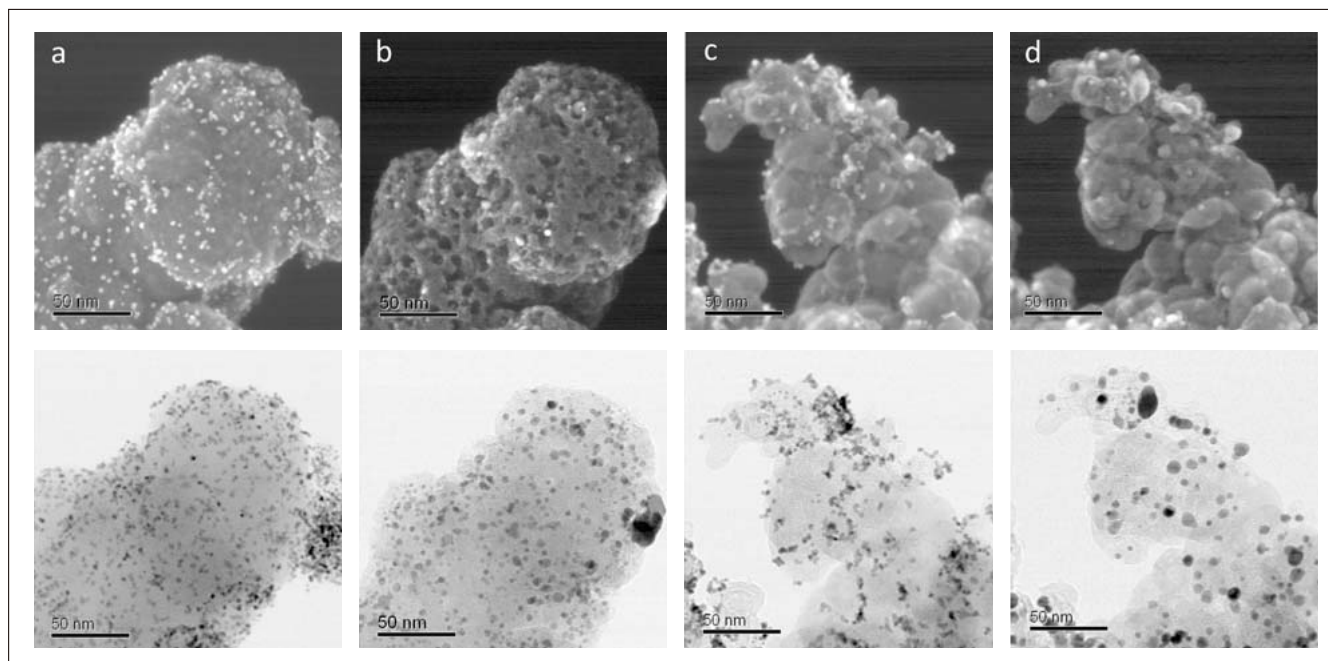


図2 In-situ SEM/STEM 同時観察。(a)1分, (b)30分後のPt/VC及び(c)1分, (d)30分後のPt/GVC1600。

れたことが示唆される。

本研究では、Ptの劣化機構として考えられてきた凝集、溶解、脱離に加え、Pt粒子がカーボン担体表面を腐食しながら担体内部に埋没することで、Pt活性表面が大きく減少し、触媒機能の劣化に繋がっているという新しいメカニズムを見出すことができた⁴⁾。また、

前述にあるように、カーボンの表面をグラファイト化することで、カーボン腐食を抑制し、耐久性を向上できることを、電位サイクルプロトコルに基づく耐久性評価にてこれまでに明らかにしてきたが、今回用いた手法でも、同様に耐久性の向上を確認できた。

4. Ex-situ SEM/STEM観察⁶⁾

ここで、Pt粒子の埋没という新しい劣化メカニズムが、実際のPEFCで起こる劣化メカニズムと一致するかという点が、PEFCの研究を行う上で重要である。そこで、電位サイクルプロトコルにより劣化させたPt/VCとPt/GVC1600のEx-situ SEM/STEM同時観察を行った。Pt/VCの結果を図3(a)と3(b)に、Pt/GVC1600の結果を図3(c)と3(d)に示している。どちらのサンプルにおいても、SEMとSTEM画像におけるPt分散性の違いは見られず、Ptの埋没という現象は確認できなかった。

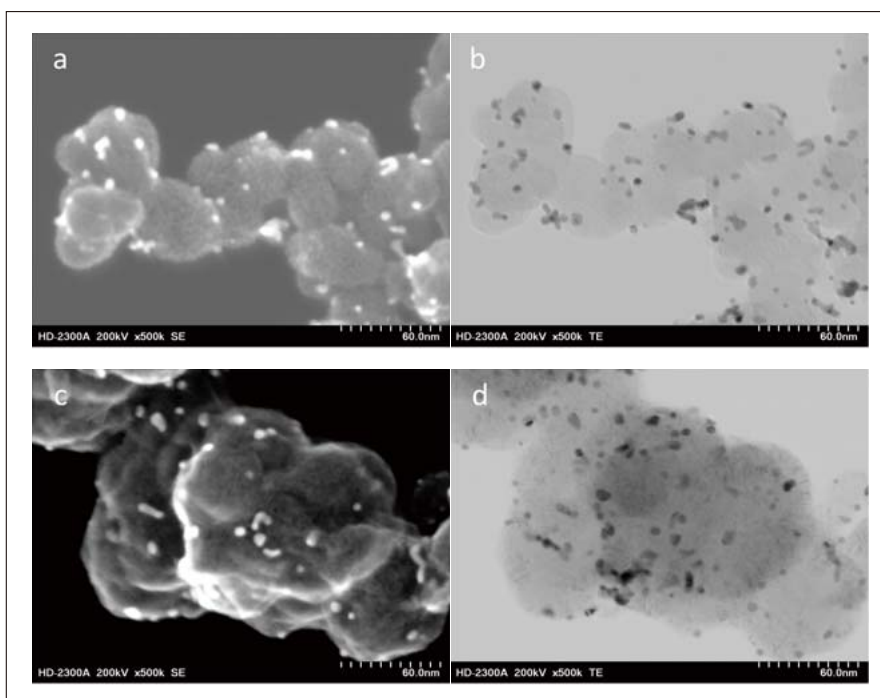


図3 Pt/VCとPt/GVC1600のEx-situ SEM/STEM 同時観察。
電位サイクル(60,000 サイクル)劣化試験後のPt/VCの (a)SEM, (b)STEM 写真及びPt/GVC1600の (c)SEM, (d)STEM 写真。

そこで、電位サイクル試験で最も耐久性が低かったPt/KBにおいても、電位サイクル試験後のサンプルのEx-situ SEM/STEM 同時観察を行った。

図4 (a)と4 (b)に示すように、STEM画像で見られたPt粒子がSEM画像では見られず、またSEM画像より担体の表面に空いた穴の存在が確認できた。つまり、カーボン表面の腐食により、穴が開き、Pt粒子が埋没したことが考えられる。念のため、電位サイクル試験前のPt/KBのSEM/STEM画像も比較したところ、KBが中空構造を持つため、STEM画像で見られる程多くのPt粒子はSEM画像では見られなかったが、カーボン表面に開いた穴の存在は確認できなかった。このことから、電位サイクルをかけることでカーボンが腐食され、穴が生成し、Pt粒子がカーボンの中に埋没することが1つの劣化メカニズムであることが分かった。

つまり、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法とは、電位サイクル試験よりも、より激しい加速劣化条件ではあるが、同様のメカニズムで劣化が起きていることが確認できた。

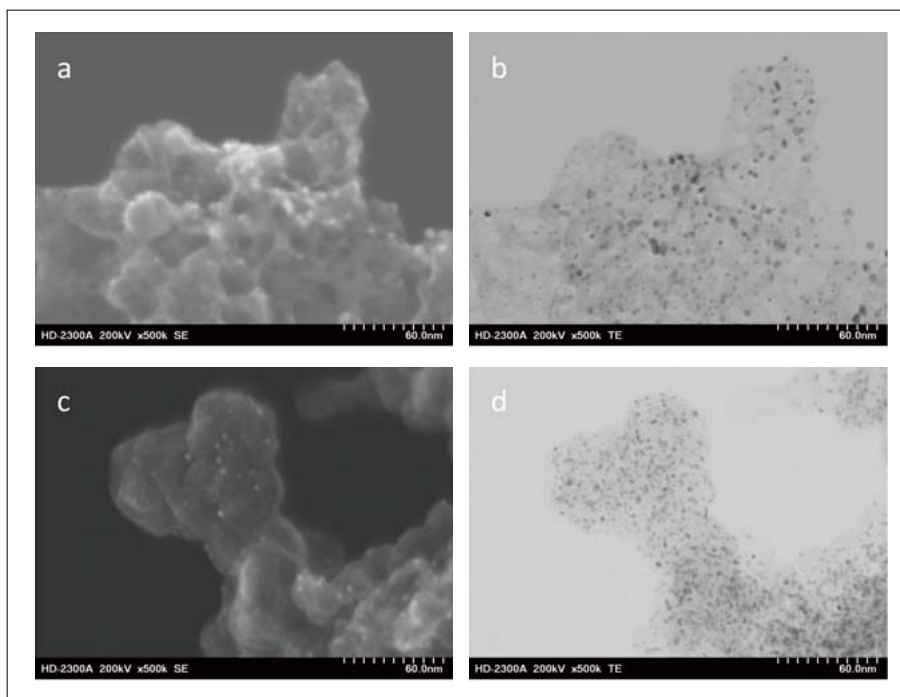


図4 Pt/KBのEx-situ SEM/STEM 同時観察。
電位サイクル(60,000サイクル)劣化試験後の(a)SEM, (b)STEM写真及び
試験前の(c)SEM, (d)STEM写真。

5. おわりに

今回導入した、空気雰囲気下で電極触媒試料を加熱するという加速劣化試験方法を用いて、In-situ SEM/STEMで同時観察をするという手法で、電極触媒の耐久性を短時間で評価できることを確認した。その評価結果は、これまでの電位サイクル試験の結果の傾向と一致した。この手法は、燃料電池研究において、非常に重要な解析手法になると考える。今後、電極触媒のみにとどまらず、イオノマーを含んだ触媒層の観察にも取り組み、燃料電池の研究を促進していきたいと思う。

文 献

- 1) A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, ECS Transactions, 41(1), 775 (2011).
- 2) X. Zhao, A. Hayashi, Z. Noda, K. Kimijima, I. Yagi, K. Sasaki, Electrochimica Acta, 97, 33 (2013).
- 3) 燃料電池実用化推進協議会, 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案, (2011).
- 4) H. Matsumoto, M. Konno, T. Sato, I. Nagaoki, T. Yaguchi, J. Y. Howe, Microscopy and Analysis, 13 (2013).
- 5) A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto, I. Yagi, Electrochimica Acta, 53(21), 6117 (2008).
- 6) X. Zhao, A. Hayashi, Z. Noda, K. Sasaki, ECS Transactions, 53(12), 23 (2013).

キレート樹脂濃縮法/ICP-MSによる環境水中微量元素の多元素同時分析

Multielement Determination of Trace Elements in Environmental Water Samples by ICP-MS after Preconcentration Using Chelating Resin-Packed Column



藤森 英治
環境調査研究所
教官 工学博士

1. はじめに

環境分析における金属類の測定には、一般的に原子吸光分析法、ICP-AES、ICP-MS等の原子スペクトル分析法が用いられる。近年の装置の改良により、ICP-MSを使用すれば pg mL^{-1} レベルの多元素同時分析が手軽に達成できるようになったが、残念ながら最新の装置においても共存成分による干渉が完全に克服できているわけではない。そのため、精確な分析値を得るには、前処理法として分析目的元素の分離・濃縮が必要である^{1, 2)}。環境試料中金属類分析のための分離・濃縮法としては、共沈法、溶媒抽出法、固相抽出法などが挙げられるが、近年では固相抽出法の利用が進んでいる³⁾。

固相抽出法を用いる環境水中金属類の多元素同時濃縮法として、キレート抽出剤を樹脂に固定したキレート樹脂を用いる方法(以下「キレート樹脂濃縮法」)が広く用いられている。これは、キレート抽出剤と親和性が強い遷移金属類がキレート樹脂に強く吸着・保持される一方、アルカリ・アルカリ土類金属はほとんど保持されないためであり、アルカリ・アルカリ土類金属類を多量に含む環境水試料からの微量元素の分離・濃縮法として非常に有用である^{3, 4)}。このため、水質汚濁に係る環境基準(昭和46年環境庁告示第59号)に定められた測定方法において、平成15年に水生生物の保全に係る水質環境基準として全亜鉛の環境基準値($0.01 \sim 0.03 \text{ mg L}^{-1}$)が設定された際に、前処理法としてキレート樹脂濃縮法が採用された。また、平成23年にカドミウムの環境基準値が従来の 0.01 mg L^{-1} から 0.003 mg L^{-1} に強化された際にも、全亜鉛と同様なキレート樹脂濃縮法が採用された。

このような背景から、2013年に改正された「JIS

K 0102工場排水試験方法(以下「JIS K 0102」)」では、Cu, Cd, Pb等の多元素同時濃縮法としてキレート樹脂濃縮法が新たに採用された。本稿では、キレート樹脂濃縮法を前処理として用いた、ICP-MSによる環境水中微量元素の多元素同時分析法について、基礎的な注意点と応用例についてまとめた。

2. 改正JIS K 0102に規定されたキレート樹脂濃縮法の手順

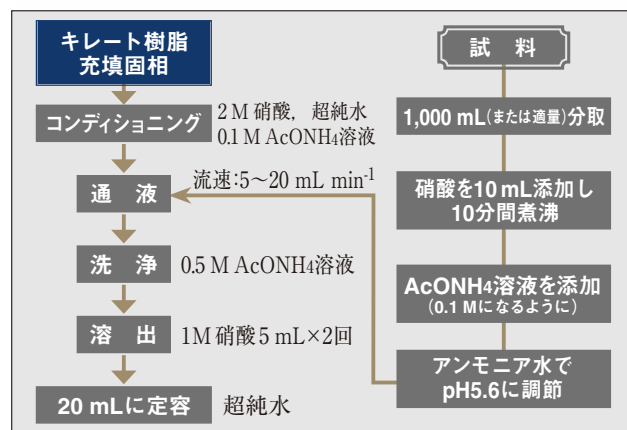


図1

図1はJIS K 0102に規定されたキレート樹脂濃縮法によるCu, Zn, Pb, Cd, Fe, Ni, Coの多元素同時濃縮法の概要である。まず、試料水中の金属類を酸分解により全てイオン状に変換し、緩衝液として酢酸アンモニウム(AcONH_4)を 0.1 mol L^{-1} (以下Mと表記する)となるように添加した後、アンモニア水でpHを5.6に調整する。この溶液を、コンディショニング済みのキレート樹脂充填固相に通液して分析目的元素を固相に保持させ、残存する主成分(主にアルカリ土類金属)を

0.5 M AcONH₄を通液して洗浄し、最終的に1 M硝酸溶液により分析目的元素を溶出する。JIS K0102では、イミノ二酢酸キレート樹脂やポリアミノポリカルボン酸キレート樹脂などの試料中の分析目的元素を捕集可能なキレート樹脂の使用が認められている。また、一般的にキレート樹脂を樹脂製のカートリッジに充填した固相カラムが用いられる。現在市販されている固相カラムは、その官能基や母剤が様々であり、分析の目的に応じて適切なものを選択する必要がある。^{3, 5, 6)}

3. キレート樹脂濃縮法における注意点

キレート樹脂濃縮法においては、吸着時のpH調整や抽出操作中での汚染防止が非常に重要である。ここでは、一例として酢酸アンモニウムとpH電極からの汚染とその対策法について紹介する。

3.1. キレート樹脂による酢酸アンモニウムの精製

キレート樹脂濃縮法では、pH緩衝液やカラム洗浄液として比較的多量のAcONH₄溶液を使用するため、その不純物レベルが問題となる。この対策として、超高純度試薬グレードの酢酸及びアンモニア水を混合して調製する方法や、キレート樹脂固相カラムに通液して精製する方法などがある。表1は、市販の特級試薬を超純水に溶解して0.5 Mに調製したAcONH₄溶液を、キレート樹脂固相カラムに通液して精製した際の、精製前後の不純物濃度をまとめたものである。表からわかるように、アルカリ土類金属以外は装置検出限界以下程度まで不純物レベルが低下しており、ng L⁻¹レベルの分析には十分利用可能なレベルに精製可能であ

表1 キレート樹脂固相カラム通液によるAcONH₄溶液の精製効果

元 素	0.5 M AcONH ₄ 溶液中濃度 ^{a)} /ng mL ⁻¹	
	通液前	通液後
Mg	0.70 ± 0.29	0.66 ± 0.26
Ca	5.00 ± 2.13	0.58 ± 0.51
Mn	0.431 ± 0.202	n.d.
Fe	0.069 ± 0.043	0.018 ^{b)}
Ni	0.025 ± 0.009	n.d.
Zn	0.23 ± 0.11	n.d.
Sr	0.0233 ± 0.0116	0.0084 ± 0.0065
Ba	0.061 ± 0.032	0.043 ± 0.024
La	0.0016 ± 0.0008	< 0.0009
Ce	0.0016 ± 0.0007	n.d.
Pb	0.0040 ± 0.001	n.d.

a) 平均値 ± SD (n=3). b) 1サンプルのみで検出。

る。なお、AcONH₄精製に使用する固相カラムは、使用済みの固相カラムを酸洗浄して再利用している。

3.2. pH電極からの金属類の溶出

表2 pH電極溶出液の半定量結果(単位: ng mL⁻¹)

	Y	Ag	Ba	La	Pb
電極A-1	7.2	—	0.7	22	1.1
電極A-2	2.7	—	0.7	23	0.6
電極B-1	—	2.5	1.8	57	310
電極B-2	—	10	18	760	530
電極C	—	0.1	18	190	4,900
電極D	—	0.6	33	1,600	5,900
電極E	—	4.2	150	3,800	2,400
電極F	—	0.6	0.1	19	130

キレート樹脂濃縮法では吸着時のpH調整が非常に重要となるが、ガラス電極を試料溶液に直接浸すと電極からの溶出による汚染が懸念される¹⁾。そこで、本所所有のガラス電極を5%硝酸約50 mLに10分間浸漬して得られた溶出液をICP-MSにより半定量分析し、ガラス電極からの汚染の程度を評価した。表2は、8本のガラス電極の溶出液について、電極からの溶出と思われる代表的な元素の半定量値をまとめたものである。電極AからEは同一メーカーの別型式のもので、A-1、A-2及びB-1、B-2は同一型式の別個体である。旧式であると思われる電極C、D、EではAg、Ba、La、Pbの溶出がみられ、特に電極D及びEのLa及びPbの溶出濃度はμg mL⁻¹レベルにも達していた。電極BではPbの溶出量は一桁程度低く、また最新の電極AではPb及びLaは低濃度であるものの新たにYの溶出が確認された。電極Fは他メーカーのものであるが、溶出元素やその濃度は電極Bと類似であった。なお、表2には示さなかったものの、他にもさまざまな元素の溶出が確認されているため、pH調整時にガラス電極を試料溶液に直接浸すことは絶対に避けるべきである。

そのため、キレート樹脂濃縮におけるpH調整においては、ハンディタイプのpH計に試料溶液の一部(数100 μL程度)をマイクロピペット等で滴下してpHを確認する方法が推奨される。また、Cd等の広いpH範囲で回収率が安定な元素については、pH試験紙による確認程度でも十分である。なお、著者らはメチルレッド(変色域pH 4.2~6.2)を指示薬として数滴添加し、目視による色調の変化でpH6付近に調整する方法を採用している⁷⁾。この方法では、試料溶液により色調が違って見える場合があるので、あらかじめpH計を併用して終点付近の色調を確認しておくことが望ましい。また、指示薬の不純物レベルも事前に確認する必要がある。

4. 実際分析への応用例

4.1. 海水中有害金属類の分析

まず、キレート樹脂濃縮/ICP-MSにより海水試料の分析を行った。試料には、IRMMから頒布されている沿岸海水認証標準物質(BCR-505)を用いた。固相カラムには、海水に多量に含まれるアルカリ土類金属の除去を考慮して、ポリアミノポリカルボン酸キレート樹脂(日立ハイテック NOBIAS CHELATE PA-1L)を用い、自動固相抽出装置(平沼産業 SPE-100)をULPA付きのクリーンブース内に設置してキレート樹脂濃縮操作を実施した図2。



図2 自動固相抽出装置による海水試料の前処理

試料40 mLをポリプロピレン製容器に計り取り、0.5 MAcONH₄ 10 mLとメチルレッド数滴を添加した後、2倍希釈した電子工業用アンモニア水(関東化学)を用いてpHを6付近に調整した。この溶液を、自動固相抽出装置を用いて表3の手順によりキレート樹脂濃縮操作

表3 自動固相抽出装置によるキレート樹脂濃縮操作

Step	溶液	溶液量 mL	流速 mL min ⁻¹	目的
1	アセトン	10	10	コンディショニング
2	超純水	10	10	
3	3M硝酸	40	10	
4	超純水	10	10	
5	0.1 MAcONH ₄	5	10	
6	試料	50	10	試料の通液
7	超純水	10	10	固相カラムの洗浄
8	空気	5	10	
9	3M硝酸	5	1	金属類の溶出

作を施した。溶出液は15 mL遠沈管に回収し、超純水で約10 mLとなるように2倍希釈した後に重量を測定し、1.5M硝酸の密度から体積に換算した。本実験では、最終液量が約10 mLであるため、試料40 mL(表3 STEP6 50 mLはAcONH₄ 10 mLを含む)を用いた場合

の濃縮倍率は約4倍となる。

まず、主成分元素の除去効果を確認するために、濃縮無しの試料と濃縮後の4倍濃縮液中のNa, Mg, K, CaをICP-AESを用いて定量し、それらの除去率を算出した。

表4 キレート樹脂濃縮操作による沿岸海水認証標準物質(BCR-505)中アルカリ・アルカリ土類金属の濃度の違いと除去率

元 素	濃縮無し ^{a)} (原液中濃度) mg L ⁻¹	濃縮有り ^{a)} (4倍濃縮液中濃度) mg L ⁻¹	除去率 %
Na	3200 ± 50	0.24 ± 0.03	99.998
Mg	388 ± 5	0.0108 ± 0.0048	99.999
K	167 ± 2	0.18 ± 0.002	99.973
Ca	160 ± 2	0.0076 ± 0.0024	99.999

a) 平均値 ± SD (n=4)。

表4に分析結果を示したが、濃縮後の濃度は全て1 mg L⁻¹以下、除去率は99.9%以上であった。特にアルカリ土類金属の除去率が非常に高く、この固相カラムが海水の前処理に非常に適していることが確認できた。

表5 添加回収率、空試験値及び検出限界

元 素	m/z	添加 回収率 ^{a)} %	空試験値 ^{b)} μg L ⁻¹	検出限界 μg L ⁻¹
Fe	56	73.7 ± 7.5	0.24 ± 0.10	0.06
Ni	60	83.8 ± 1.1	0.015 ± 0.002	0.002
Cu	63	95.6 ± 4.5	0.023 ± 0.005	0.002
Zn	66	95.0 ± 2.1	0.08 ± 0.02	0.01
Cd	111	95.8 ± 2.7	n.d.	0.0008
Pb	207	94.4 ± 1.8	<0.0009	0.0003

a) 平均値 ± SD (n=3), b) 平均値 ± SD (n=4)。

表5には、本方法による添加回収率、空試験値、検出限界を示した。添加回収試験は、BCR-505に多元素混合標準液(Spex XSTC-760C)を1,000倍希釈相当となるように添加し、無添加の試料と同様に濃縮操作を施して実施した。表からわかるように、Feを除いて回収率は80%以上であり、またその繰り返し再現性もRSDで5%以下と非常に良好なものであった。また、空試験値は数百～数十ng L⁻¹レベルであり、後述の分

[4831]

報
文

キレート樹脂濃縮法(ICP-MS)による環境水中微量元素の多元素同時分析

析値と比較して十分低いものであった。

本法で得られた分析結果を、同一試料を濃縮無し(5倍希釈)で測定した場合の結果と併せて表6にまとめた。ここで、濃縮有りの結果は表5の回収率で補正して求めた。なお、認証値が nmol kg^{-1} で与えられて

表6 キレート樹脂濃縮法(ICP-MS)による沿岸海水認証標準物質(BCR-505)中元素の分析結果(単位: nmol kg^{-1})

元 素	分析値 ^{a)}		認証値
	濃縮有り(5倍濃縮)	濃縮無し(5倍希釈)	
Fe	$21 \pm 2(1)$	$80 \pm 10(20)$	$19 \pm 4^b)$
Ni	$28.8 \pm 0.6(0.04)$	$28.4 \pm 0.2(0.7)$	24.1 ± 2
Cu	$25.5 \pm 0.5(0.03)$	$31.4 \pm 1.8(0.5)$	29.4 ± 1.5
Zn	$170 \pm 4(0.2)$	$116 \pm 9(4)$	172 ± 11
Cd	$0.787 \pm 0.009(0.007)$	$0.9 \pm 0.02(0.1)$	0.80 ± 0.04
Pb	$0.209 \pm 0.009(0.001)$	$0.86 \pm 0.18(0.02)$	$0.24 \pm 0.14^b)$

a) 平均値 \pm SD (n=3)。 かつこ内の数字は検出限界 b) 参考値

いるため、表6に示した各元素の分析結果は、測定により得られた濃度(mg L^{-1})から試料の密度(1.013 g mL^{-1})と原子量(g mol^{-1})を用いて換算して求めたものである。本法で得られた分析値は認証値とほぼ一致しており、またその繰り返し再現性も良好なものであった。特にCdやPb等の回収率が良好で空試験値が非常に低い元素に関しては、キレート樹脂濃縮法が非常に有効であった。

4.2. 河川水中希土類元素の分析

環境水中極微量元素の分析例として、河川水中希土類元素(ランタノイド元素)の分析を行った。河川水は海水試料と比較してアルカリ・アルカリ土類金属の濃度が低いため、定価ベースで安価なイミノ二酢酸キレート樹脂(GLサイエンス InertSEP mini ME-1)を用いた。キレート樹脂濃縮法の手順は、コンディショニング時の有機溶媒をアセトンからメタノールに変更した以外は表3と同様である。河川水試料は、下水処理場の放流口付近(放流水)と、約300 m上流(上流水)及び約300 m下流(下流水)の3か所で採水し、硝酸添加によりpH 1として約7か月間常温で保管した後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過したものを用いた。

表7は本法により得られた河川水中希土類元素の分析結果をまとめたもので、下流水の結果のみ標準偏差を併記している。添加回収試験は、下流水に希土類元素混合標準液(Spex XSTC-1)を $10 \mu\text{g L}^{-1}$ になるように添加して実施した。なお、空試験値は全ての元素で

定量下限値以下であったため省略した。表7からわかるように、希土類元素はほぼ定量的に回収可能であり、また検出限界値はサブ ng L^{-1} ~数 10 pg L^{-1} と河川水中の全希土類元素を定量可能なレベルであった。河川水中希土類元素の濃度は上流水が最も高く、最も低濃度の放流水ではLaとGd以外で約1桁低濃度であった。このため、放流水の混入・希釈の影響を受ける下流水では、La及びGd以外の濃度は半分以下となっていた。なお、放流水において上流水よりも高濃度であるGdは、下流水においても上流水よりも高濃度となった。

次に、河川水中希土類元素の存在度の特徴について、希土類元素存在度パターン(希土パターン)を用いて解析した。希土パターンは、分析対象試料中の希土類元素濃度を基準となる試料の希土類元素濃度で規格化し、その対数値を原子番号順にプロットしたものである^{8,9)}。ここでは、基準として上部地殻の平均的な元素存在度をあらわすオーストラリア頁岩¹⁰⁾(Post-Archern Average Australian Shale; PAAS)を用いて希土パターンを求めた図3。上流水の希土パターンは、一般的な天然水と同様にCeに若干の負の異常がある右上がりのパターンとなった¹¹⁾。一方、放流水の希土パターンには、LaとGdに明らかな正の異常が見られた。下流水の希土パターンは、放流水の混入による希釈の影響で全体的に低濃度側にシフトしているだけでなく、上流水では見られなかったGdの正の異常が見られた。環境水中のGdの正の濃度異常は、MRIの造影剤として使用されるGd製剤の影響であり、国内外で広く知られている¹¹⁻¹³⁾。今回得られた結果では、放流水及び下流水においてLaも同様に他の希土類元素よりも相対的に高濃度となっていることから、一般的に知られているGdだけでなくLaも下水処理場から放出されていることが示唆された。

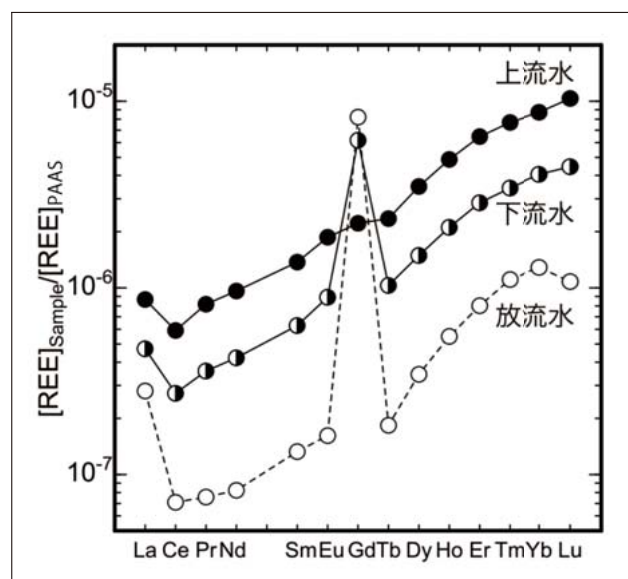


図3 河川水試料の希土パターン

表7 キレート樹脂濃縮/ICP-MSによる河川水中希土類元素の分析結果

元 素	m/z	河川水中濃度 ^{a)} / ng L ⁻¹			検出限界 ng L ⁻¹	添加回収率 ^{b)} , %
		上流水	放流水	下流水		
La	139	33.1	10.7	18.0 ± 0.5	0.2	100.8 ± 3.7
Ce	140	47.1	5.7	21.7 ± 0.8	0.1	99.9 ± 4.0
Pr	141	7.2	0.7	3.2 ± 0.1	0.1	99.7 ± 3.9
Nd	143	32.6	2.8	14.3 ± 0.5	0.6	98.0 ± 3.9
Sm	147	7.6	0.7	3.5 ± 0.5	0.4	96.9 ± 3.5
Eu	151	2.0	0.2	1.0 ± 0.1	0.2	97.8 ± 3.1
Gd	157	10.3	38.3	28.8 ± 0.9	0.5	97.0 ± 3.4
Tb	159	1.82	0.14	0.80 ± 0.06	0.09	98.9 ± 3.2
Dy	163	16.3	1.6	7.0 ± 0.2	0.4	96.1 ± 3.4
Ho	165	4.8	0.5	2.1 ± 0.1	0.2	98.1 ± 3.1
Er	166	18.4	2.3	8.1 ± 0.1	0.2	95.8 ± 3.3
Tm	169	3.1	0.4	1.4 ± 0.1	0.1	97.0 ± 3.6
Yb	172	24.6	3.6	11.4 ± 0.4	0.2	94.7 ± 3.8
Lu	175	4.48	0.47	1.93 ± 0.14	0.04	96.6 ± 3.5

a) 下流水の濃度は平均値平均値 ± SD (n=4)。その他は平均値のみを示した。 b) 平均値 ± SD (n=4)。

5. おわりに

本稿でも示したように、キレート樹脂濃縮法は、ICP-MSによる環境水試料中微量元素の定量のための前処理法として非常に有用である。ただし、分析目的元素の回収率に最も大きな影響を与えるpH調整が煩雑で熟練を要するため、現場分析に広く普及させるにはその簡便化が必須である。また、ルーチン分析で使用するには固相カラムがやや高価であると思われるため、より安価な固相カラムの開発が望まれる。

はじめに述べたように、最新の分析機器の性能を最

大限に発揮するには、分析目的元素の化学的分離・濃縮が不可欠である。また環境測定分析の分野においても、高感度化や高選択性等に対する要求が今後ますます高まることが予想される。そのため、分析目的に合致した優れた特性を有する新規固相抽出剤やpH調整も含めた自動装置(オンライン装置)等の要素技術の開発や、迅速・簡便な固相抽出操作の確立等が必要であると思われる、この分野の開発・応用研究のさらなる発展に期待して本稿の結びとしたい。

文 献

- 1) 日本分析化学会関東支部編, “ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際”, オーム社 (2008).
- 2) 日本分析化学会編, “環境分析”, 共立出版 (2012).
- 3) 日本分析化学会編, “ICP発光分析”, 共立出版 (2013).
- 4) 小熊幸一, 上原信夫, 保倉明子, 谷合哲行, 林英男編, “これからの環境分析化学入門”, 講談社サイエンティフィク (2013).
- 5) 大下浩司, 本水昌二, 分析化学, 57, 291 (2008).
- 6) 古庄義明, 長谷川浩, ぶんせき, 34 (2011).
- 7) Y. Zhu, A. Itoh, E. Fujimori, T. Umemura, H. Haraguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 659 (2005).
- 8) A. Masuda: J. Earth Sci. Nagoya Univ., 10, 173 (1963).
- 9) C. D. Coryell, J. W. Chase, J. W. Winchester: J. Geophys. Res., 68, 559 (1963).
- 10) S. M. McLennan: “Geochemistry and mineralogy of rare earth elements” Edited by B. R. Lipin and G. A. McKay, pp 169-200 (1989). (The Mineralogy Society of America, Washington, D. C.).
- 11) Y. Zhu, M. Hoshino, H. Yamada, A. Itoh, H. Haraguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 1835 (2004).
- 12) M. Bau, P. Dulski: Earth Planet. Sci. Lett., 143, 245 (1996).
- 13) 経遠篤, 鈴木美成, 古庄義明, 古田直紀, 分析化学, 58, 623 (2009).

ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の開発とその磁性材料・磁気デバイスへの応用

Development of vector magnetic field detectable near-field magnetic force microscopy and its application to advanced magnetic materials and devices



齊藤 準

秋田大学 工学資源学研究科
教授 工学博士

1. はじめに

磁気力顕微鏡(MFM)は汎用の磁区観察ツールとして、様々な磁性材料や磁気デバイスの磁区構造の観察に広く用いられている。MFMは非接触原子間力顕微鏡(Non-Contact AFM)の一形態であり、探針に磁性体を用いることで、観察試料が発生する磁場勾配を磁気力として検出する。磁気力は遠距離力であるので、MFMでは観察試料が非磁性体で被覆されていても磁区観察を行うことができ、空間分解能は数10 nmに達している¹⁾。近年の高密度磁気記録技術の進展等により、MFMにはさらなる高分解能化と高機能化が求められている。本報告では、MFMの高機能化および高分解能化を目的として、我々が近年、(独)科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発プログラムの下で(株)日立ハイテクサイエンス、日東光器(株)、秋田県産業技術センターと共同で開発を進めている、“ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡”の開発とその磁性材料・磁気デバイスへの応用例について紹介する。

2. ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の特徴および計測原理

表1に、汎用の磁気力顕微鏡とベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡^{2)~10)}の性能比較表を示す。以下では汎用の磁気力顕微鏡を汎用MFM、ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡(Vector magnetic field detectable Near-Field MFM)をNF-MFMと略称する。汎用MFMの測定対象は主に直流磁場である。汎用MFMでは、空間分解能は10 nm程度に留まっている¹⁾。その理由は、探針が試料に近づくと表面に起因する近

距離力が強くなるため、試料表面での磁気力計測が困難になるからである。磁気力単独の計測および磁気力のゼロ検出も、近距離力等が加わるために困難である。

表1 汎用磁気力顕微鏡とベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡の特徴

特徴	汎用MFM	ベクトル磁場検出・近接場MFM
計測対象	主に、直流磁場	直流磁場および交流磁場
得られる情報	磁気力の強度(実数情報)(通常、近距離力によりバイアスされており、ゼロ値が定まらない)	磁気力単独の強度および位相(複素数情報)
試料表面近傍での磁気力計測	×(強い近距離力によりマスクされるために不可)	○(ロックイン検出により可能)
空間分解能	10 nm以上。(真空雰囲気が必要)	10 nm以下(大気雰囲気でもよい) ・直流磁場で6 nm ⁹⁾ を実現 ・交流磁場8 nm ³⁾¹⁰⁾ を実現
磁場のゼロ検出・極性検出	×	○・ゼロ磁場でゼロ信号 ・垂直磁場の方向が検出可能
磁場のベクトル計測	×	○・交流磁場でストロボ計測 ⁷⁾ が可能 ・直流磁場でベクトル・磁場計測 ⁸⁾ が可能

一方、NF-MFMの測定対象は直流磁場および交流磁場である。NF-MFMでは磁気力のみを検出が可能であるので、試料表面近傍での磁場計測が可能になり、10 nm以下の空間分解能が大気雰囲気においても得られる。また、磁場の強度情報に加えて位相情報も取得できるので、直流磁場に関してはベクトル磁場検出が、交流磁場に関してはストロボ磁場観察が可能になる。

NF-MFMの計測原理を述べる。強制振動している

探針にその共振周波数と異なる非共振の交番力を加えると、探針振動に周波数変調が発生する²⁾。探針をその共振周波数 ω_0 で励振した場合には、探針振動の振幅は変化せず、探針の振動周波数のみが、加えられた交番力の周波数で時間変化する。MFMの磁性探針に、非共振の磁気力(角周波数 ω_m)を印加すると、その実効的バネ定数は $\Delta k_m \cos(\omega_m t)$ で変化し、磁性探針の運動方程式は次式で与えられる²⁾。

$$m \left(d^2 z(t) / dt^2 \right) + m \gamma \left(dz(t) / dt \right) + (k_0 + \Delta k_m \cos(\omega_m t)) z(t) = F_0 \cos(\omega_0 t) \quad \text{式 1}$$

実効的バネ定数が周期的時間する項が加わるところが、汎用MFMとの差異である。探針固有のバネ定数が、磁気力による実効的バネ定数変化より大きな場合($k_0 \gg \Delta k_m$)、磁性探針の振動は次式で与えられ、探針振動に狭帯域の周波数変調が発生する²⁾。

$$z(t) = F_0 / (m \gamma \omega_0) \sin(\omega_0 t + \Delta k_m / (m \gamma \omega_0) \cos(\omega_m t)) \\ \approx F_0 / (m \gamma \omega_0) (\sin(\omega_0 t) + \Delta k_m / (m \gamma \omega_0) (\cos[(\omega_0 + \omega_m)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_m)t])) \quad \text{式 2}$$

磁性探針の実効的バネ定数の変化は、磁性体探針が単磁極型の場合、以式で与えられる。

$$\Delta k_m(t) = \Delta (\partial F_m(t) / \partial z) \\ = \partial / \partial z \left((q_{tip}^{dc} + q_{tip}^{ac} \cos(\omega_m t)) (H_z^{dc} + H_z^{ac} \cos(\omega_m t)) \right) \\ = (q_{tip}^{dc} (\partial H_z^{dc} / \partial z) + q_{tip}^{ac} / 2 (\partial H_z^{ac} / \partial z)) \\ + (q_{tip}^{ac} (\partial H_z^{dc} / \partial z) + q_{tip}^{dc} (\partial H_z^{ac} / \partial z)) \cos(\omega_m t) \\ + q_{tip}^{ac} / 2 (\partial H_z^{ac} / \partial z) \cos(2\omega_m t) \quad \text{式 3}$$

磁性体探針は、空間分解能が高くなる探針試料間距離の小さな領域では、探針先端の磁極の寄与が大きくなる単磁極型で近似できる場合が多い。

NF-MFMでは、①交流磁場計測用にハード磁性探針を、②直流磁場計測用にソフト磁性探針を用いる。これらの場合に、式3は以下となる。

①ハード磁性探針を用いた交流磁場計測

ハード磁性探針では探針磁極は以下の条件を満たす。 $q_{tip}^{dc} \gg 1, q_{tip}^{ac} = 0$ このとき式3の時間変化項は、

$$\Delta k_m(t) = q_{tip}^{dc} (\partial H_z^{ac} / \partial z) \cos(\omega_m t) \quad \text{式 4}$$

となり、観察試料(ソフト磁性材料)から発生する交流磁場 $(\partial H_z^{ac} / \partial z) \cos(\omega_m t)$ の計測が可能になる^{2)~5)}。

ハード磁性探針の磁気特性が不十分な場合に $q_{tip}^{ac} \neq 0$ となり、 $\Delta k_m(t)$ に $q_{tip}^{ac} / 2 (\partial H_z^{ac} / \partial z) \cos(2\omega_m t)$ 成分が加わるので、ハード磁性探針の磁気特性が十分であるか

どうかは、周波数変調に $\cos(2\omega_m t)$ 成分が現れないことで判断できる。

②ソフト磁性探針を用いた直流磁場計測

ソフト磁性探針に外部から一様な交流磁場を印加して探針磁極を $q_{tip}^{ac} \cos(\omega_m t)$ で変化させる。観察試料をこの交流磁場により磁化が変化しないハード磁性材料とすると、 $(\partial H_z^{ac} / \partial z) \ll 1$ により、式3の時間変化項は、

$$\Delta k_m(t) \approx q_{tip}^{ac} (\partial H_z^{dc} / \partial z) \cos(\omega_m t) \quad \text{式 5}$$

となり、ハード磁性材料から発生する直流磁場

$(\partial H_z^{dc} / \partial z)$ の計測が可能になる^{6) 9)}。さらに、NF-MFMの汎用MFMと異なる主な特徴として、汎用MFMが磁気強度に係わるスカラー信号のみを扱うのに対して、NF-MFMでは、交番磁気力に係わるベクトル信号($R e^{i\theta} = X + i Y$)を扱う。この特徴により、NF-MFMでは、③交流磁場計測ではストロボ磁場計測⁷⁾が、④直流磁場計測ではベクトル磁場計測⁸⁾が可能になる。

③交流磁場のストロボ磁場計測

交流磁場を観察している磁性体試料において、交流電流 $I_0 \cos(\omega_m t)$ をコイルに印加して試料磁化を励磁している場合、交流磁場により試料磁化が時間変化する。交流磁場が試料磁化の回転磁化成分により発生している場合、回転磁化は交流電流と位相が同一の同相磁化成分、 $M_0 \cos(\omega_m t)$ と、位相が90°異なる直交磁化成分、 $M_0 \sin(\omega_m t)$ をもつので、これらの磁化成分が発生する交流磁場はお互いに直行する。したがって式3の時間変化項は次式で与えられる。

$$\Delta k_m(t) = q_{tip}^{dc} (\partial H_z^{ac} (M_0 \cos(\omega_m t)) / \partial z) \\ + \partial H_z^{ac} (M_0 \sin(\omega_m t)) / \partial z \\ = q_{tip}^{dc} \cos(\omega_m t) (\partial H_z^{ac} (M_z) / \partial z) \\ + q_{tip}^{dc} \sin(\omega_m t) (\partial H_z^{ac} (M_x) / \partial z) \quad \text{式 6}$$

ロックインアンプを用いてこれらの磁化成分から発生する交流磁場を抽出し、一定間隔で位相を加えることで、試料磁化から発生する交流磁場のストロボ磁場計測が可能になる⁷⁾。

④直流磁場のベクトル磁場計測

②ではソフト磁性探針を、探針先端の磁極密度が変化する単磁極型探針として扱ったが、ここでは近似を高め、ソフト磁性探針を、探針磁化が外部からの一様な交流磁場により回転する双磁極型探針として定式化する。この場合、探針磁化は同方向の磁場の勾配を検出するので、実効バネ定数の時間変化項は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
\Delta k_m(t) &= M_z^{ac}(tip) \cos(\omega_m t) \left(\partial^2 H_z^{dc} / \partial z^2 \right) \\
&+ M_x^{ac}(tip) \sin(\omega_m t) \left(\partial^2 H_x^{dc} / \partial z^2 \right) \\
&\equiv q_{tip}^{ac} \cos(\omega_m t) \left(\partial H_z^{dc} / \partial z \right) \\
&+ M_x^{ac}(tip) \sin(\omega_m t) \left(\partial^2 H_x^{dc} / \partial z^2 \right) \quad \text{式 7}
\end{aligned}$$

したがって、 $\Delta k_m(t)$ は外部からの交流磁場源に対して、位相が同一の同相磁化成分である $(\partial H_z^{dc} / \partial z)$ を含む第1項と、位相が 90° 異なる直交磁化成分である $(\partial^2 H_x^{dc} / \partial z^2)$ を含む第2項をもつ。ロックインアンプを用いてこれらの成分を抽出することでベクトル磁場計測が可能になる。さらにこれら成分の位相を調節することで、試料面から任意の角度をもつ計測軸に対しての磁場計測が可能になる⁸⁾。

3. 計測システム

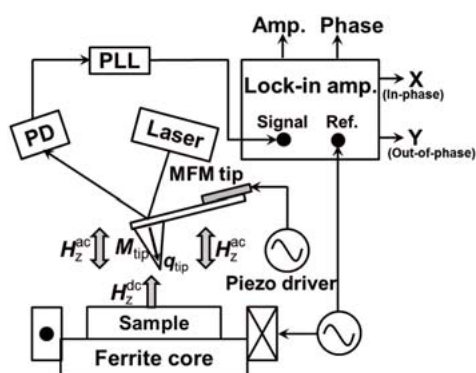


図1 NF-MFMによる交流磁場計測の模式図

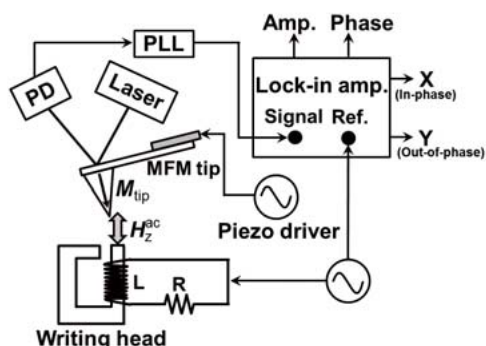


図2 NF-MFMによる直流磁場計測の模式図

NF-MFMの交流磁場および直流磁場に対する計測システムの一例を、各々、図1、図2に模式図で示す。磁性探針に非共振の交番磁気力を発生させるのに、探

針に非共振の交流磁場（角周波数 ω_m ）を加えることは共通である。図2の交流磁場計測の場合、試料からの交流磁場が、ハード探針先端の直流磁極に加わることで角周波数 ω_m の交番磁気力が発生する²⁾。図2の直流磁場計測の場合、外部からの交流磁場が、ソフト磁性探針の磁化を変化させ、試料からの直流磁場と相互作用して角周波数 ω_m の交番磁気力が発生する⁶⁾。この場合、観察試料は交流磁場により磁化状態が変化しないものを用いる。これらの探針に加わる交番磁気力が探針振動に周波数変調を生み出す。フォトディテクタで検出した探針振動の周波数変調信号を、位相同期ループ回路(PLL)により周波数復調し、ロックインアンプを用いて、参照信号を交流磁場源の励振電圧としてロックイン検出する。 $(R e^{i\theta} = X + iY)$ 画像化信号は、周波数変調信号の振幅 R 、位相 θ 、参照信号に対する同期成分 X 、直交成分 Y から適宜選択する。

4. 磁性材料・磁気デバイスへの応用

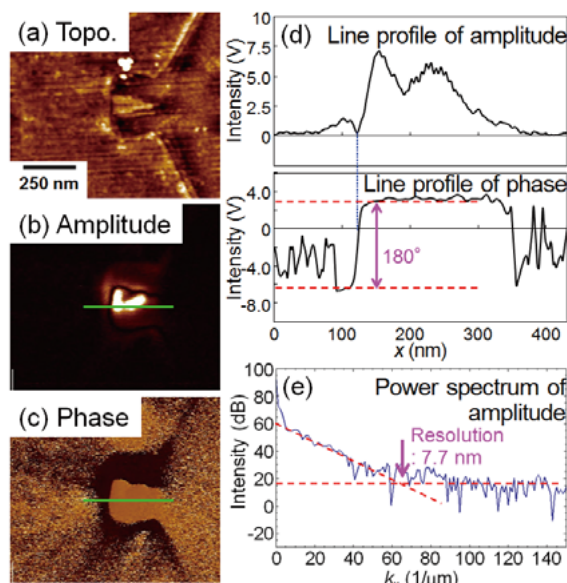


図3 NF-MFMによる磁気記録ヘッドの交流磁場勾配像、線スペクトルおよび空間スペクトル

図3に、NF-MFMを用いて観察した、高磁場収束型磁気記録ヘッドの表面凹凸像および交流磁場像を示す¹⁰⁾。観察には自作したFePt-MgO系ハード磁性探針（FePt-MgO膜厚20 nm）を用いた。探針試料間距離は2～3 nmである。磁気記録ヘッドに流す交流電流は40 mA、周波数は100 Hzとした。観察雰囲気は大気中である。図3(a)の表面凹凸像の中央の主磁極は、ギャップを隔ててトレーリングシールと対向している。図3(b)の振幅像は試料面に垂直方向の磁場の勾配の大きさを示しており、図3(d)のラインプロファイルか

ら、信号はゼロ信号のギャップを隔てて主磁極とトレーリングシールで極大値をとり、主磁極では信号強度は最大となっている。図3(c)の位相像は、明暗の2値画像となっており、図3(d)のラインプロファイルから、明部と暗部の位相差は 180° 程度であり、垂直磁場の極性がギャップを隔てて反転していることがわかる。図3(d)の振幅信号から求めたパワースペクトラムから空間分解能($S/N=1$ の磁気信号とノイズレベルが等しくなる波長の半値で定義)を見積もると、8 nm程度の高い空間分解能が得られている。高い空間分解能の実現には、20 nm以下の膜厚で1,200 kA/m (15 kOe)以上の保磁力を有するFePt系薄膜を成膜した探針を用いることが有効であった。

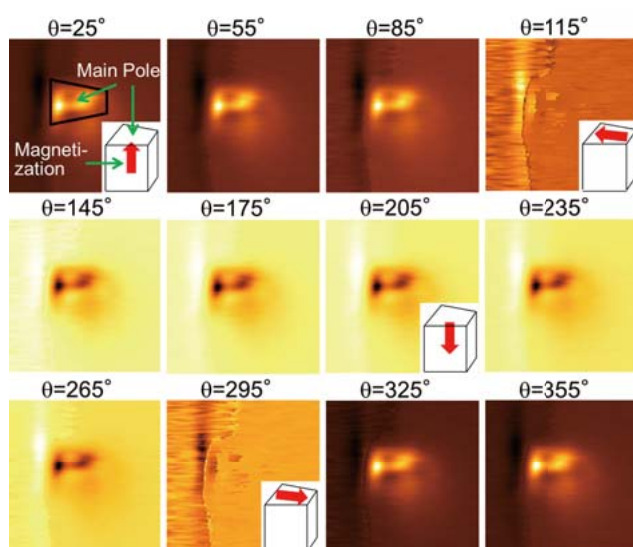


図4 NF-MFMによる磁気記録ヘッドの交流磁場勾配のストロボ像

図4に、汎用型の磁気記録ヘッドにおける、NF-MFMによる交流磁場のストロボ磁場計測画像を示す⁷⁾。試料面に垂直方向の磁場を、試料面に垂直方向の磁化をもつFePtハード磁性探針を用いて大気雰囲気中で計測している。交流磁場像に対して、磁気ヘッドの励磁電源との間の位相を調整することで交流磁場の一周期の間の時間変化をストロボ的に観察することができる。磁場の発生源である主磁極部分(ヘッド表面に現れる台形部分が断面方向に奥行きをもつ)では、励磁電流により磁化が1回転するのに伴う磁場変化が観察される。主磁極磁化が試料面に垂直のときには、主磁極面から磁場が発生し、主磁極の側面からは磁場が発生していないのに対して、主磁極磁化が試料面に平行のときには、逆に主磁極の側面から磁場が発生し、主磁極面からは磁場は発生していない。磁気記録ヘッドでは、磁気異方性付与による磁化の回転軸方向の制御が重要であり、この評価には、ストロボ磁場計測が有効と考えられる。

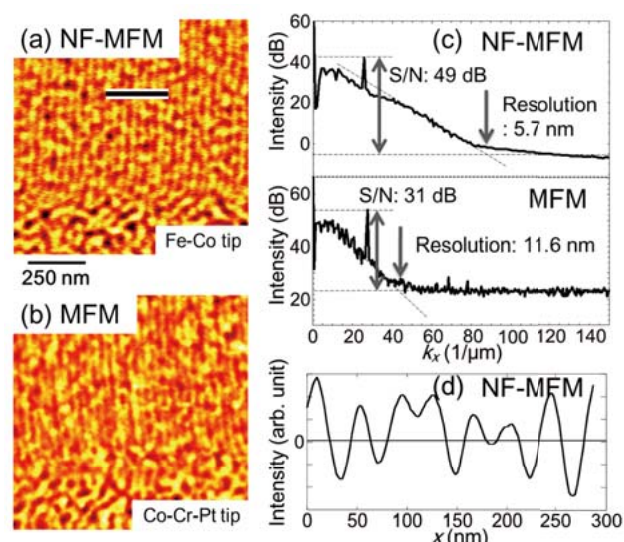


図5 NF-MFMによる高密度磁気記録媒体の直流磁場勾配像、空間スペクトルおよび線スペクトル

図5に、NF-MFMを用いて大気雰囲気中で観察した、高密度磁気記録媒体の図5(a)直流磁場像、図5(d)そのラインプロファイル、および図5(c)ラインプロファイルから求めた空間スペクトラムを示す⁸⁾。同時に図5(b)には汎用の磁気力顕微鏡を用いて真空雰囲気中で観察した直流磁場像、図5(c)にはそれらの空間スペクトラムを示す。観察には自作したFe-Coソフト磁性探針(Fe-Co膜厚20 nm)を用いた。探針試料間距離は2~3 nmである。外部より探針に印加した交流磁場の強度は24 kA/m (300 Oe)、周波数は100 Hzとした。観察雰囲気は大気中である。図5(c)で磁場信号とノイズ強度が等しくなる波長の半値から空間分解能を見積もると、近接場磁気力顕微鏡では、6 nm程度の高い空間分解能が得られた。汎用の磁気力顕微鏡では空間分解能は12 nm程度である。NF-MFMは磁場の単独計測ができるので、図5(d)でのNF-MFMのラインプロファイルは、磁場のゼロレベルを有しており、同時に磁場の符号の正負は試料面に垂直方向に対して、磁場の上向きあるいは下向きを示している。NF-MFMは、高い空間分解能に加えて、磁場極性ならびにその発生源である表面磁極の極性の検出ができる。

図6に、NF-MFMを用いて観察した、高密度磁気記録媒体のベクトル磁場計測像を示す⁷⁾。観察には自作したNi-Feソフト磁性探針を用いた。NF-MFMで得られた直流磁場像に対して、ソフト磁性探針を励磁している交流電源との間の位相を調整することにより直流磁場の計測軸を試料面に垂直方向から任意の角度に調整することができる。図の角度 θ は位相調整角である。計測軸方向を変化させることにより、試料面に垂直方向の磁場($\theta=4.5^\circ, 184.5^\circ$)や、試料面に平行方向の磁場($\theta=94.5^\circ, 274.5^\circ$)等の任意の角度をなす計測軸方向で磁場計測が可能になる。

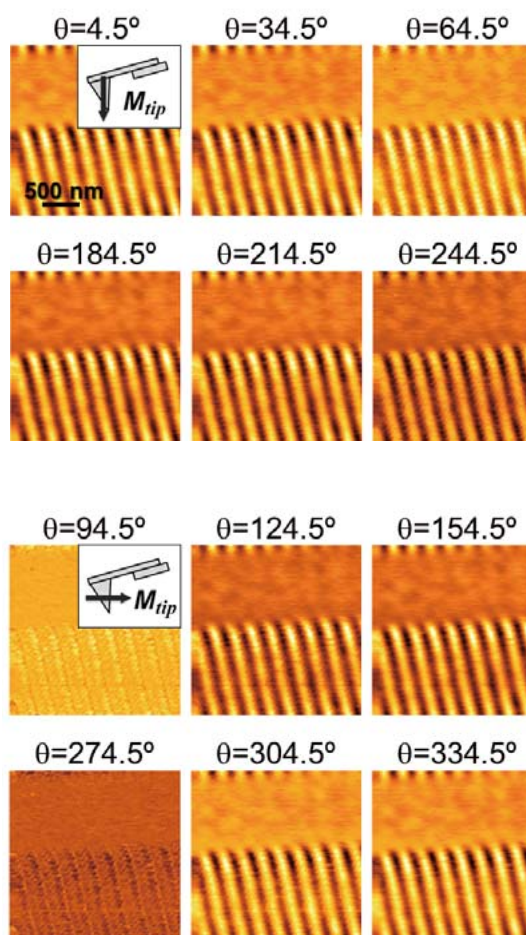


図6 NF-MFMを用いて計測磁場方向を連続的に回転させた磁気記録媒体の直流磁場勾配像

5. まとめ

汎用の磁気力顕微鏡(MFM)で困難であった技術課題を解決し、空間分解能を向上させるとともに機能を追加した、“ベクトル磁場検出・近接場磁気力顕微鏡”とその磁性材料・磁気デバイスへの応用例を紹介した。本顕微鏡は磁性材料・磁気デバイスの微細磁区構造の解析に有用となるものと期待している。

謝辞

本研究は、(株)日立ハイテクサイエンス、日東光器(株)、秋田県産業技術センター、および秋田大学の吉村哲・准教授、木下幸則・特任助教、江川元太・技術職員、研究グループの博士研究員、学生諸氏との共同研究の成果である。ここに関係の方々に深謝する。

文 献

- 1) 石尾俊二, 齊藤準, 山岡武博: 磁気イメージングハンドブック (第4章 磁気力顕微鏡), (日本磁気学会編), (共立出版), 95-130 (2010).
- 2) H. Saito, H. Ikeya, G. Egawa, S. Ishio, and S. Yoshimura, Journal of Applied Physics, 105, 07D524 (2009).
- 3) W. Lu, Z. Li, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, Applied Physics Letters, 96, 143104 (2010).
- 4) H. Saito, W. Lu, K. Hatakeyama, G. Egawa, and S. Yoshimura, Journal of Applied Physics, 107, 09D309 (2010).
- 5) W. Lu, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, IEEE Transactions on Magnetics, 46, 1479-1482 (2010).
- 6) H. Saito, R. Ito, G. Egawa, Z. Li, and S. Yoshimura, Journal of Applied Physics, 109, 07E330 (2011).
- 7) Z. Li, K. Hatakeyama, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, Applied Physics Letters, 100, 222405 (2012).
- 8) H. Saito, Z. Li, R. Ito, G. Egawa, and S. Yoshimura, The 56th Conference of Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2011), DG-04 (2011).
- 9) H. Saito, R. Ito, Z. Li, G. Egawa, and S. Yoshimura, The International Magnetism Conference (Intermag 2012), AF-02 (2012).
- 10) S. Yasui, K. Kamachi, G. Egawa, S. Yoshimura, and H. Saito, The 2nd International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2012), 4pPS-118 (2012).

遮熱塗料

Thermal Barrier Paint

[4839]

報
文遮
熱
塗
料

川崎 実

日本中央研究所(株)
環境カウンセラー(環境省)
環境計量士(経済産業省)
工学士 法学士



庄司 和子

日本中央研究所(株)
執行役員
環境管理士
PD Manager

1. はじめに

近年、環境への配慮と省エネ意識が高まる中、遮熱に関して1998年以降JIS/ISO化活動が活発に行われてきた。実機模擬評価が2005年、健全性評価が2007年、熱的と機械的特性評価が2010年にJIS化が行われた¹⁾。塗料では屋根用高日射反射率塗料として2008年にJIS化が行われた。

この背景には、ヒートアイランド現象や地球温暖化を原因として、塗料へ遮熱の機能性の付加が求められるようになってきたことがあげられる。

遮熱塗料は遮熱顔料を用いるタイプとセラミックスを用いるタイプがあり、セラミックス塗料が主流になっている。

当社では真球シリカセラミックスナノ粒子(アドマテックス社製アドマファイン)を用いた遮熱塗料を開発し、アドグリーンコートとして製造販売を行っている。

本遮熱塗料は電磁波散乱による高い反射率と排熱効果(遮熱効果)²⁾が優れていると注目を集めている。ここでは、本遮熱塗料の特性を中心に紹介する。

2. 遮熱塗料の遮熱効果の実証

2-1 工場屋内外の温度抑制効果

工場のガルバリウム鋼板屋根へアドグリーンコート白の塗装を行い、7月～12月の間、未塗装部と塗装部の屋根の表面温度と室内の温度を測定した。屋根の表面温度を図1に、室内の温度を図2に示す。図1より、屋根では8月に27.5℃の抑制効果があった。また、図2より、室内でも4℃の抑制効果があった。

2-2 一般住宅の省エネルギー効果

平成20年9月に、一般住宅の屋根をアドグリーンコート白で塗装を行った。

塗装前と塗装後月別年間平均消費電力量を図3に示す。図3より、塗装後、約40%の消費電力量が削減できた。これにより、本塗料の省エネルギー効果を確認することができた。

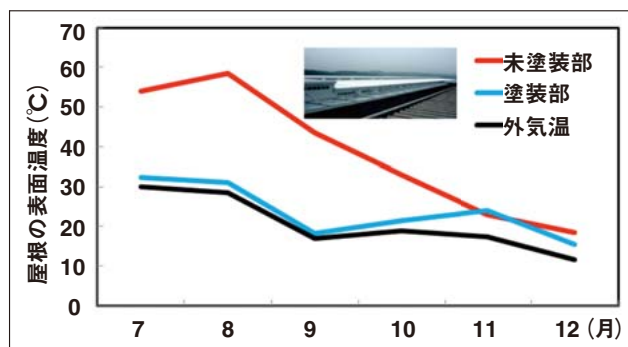


図1 工場塗装の屋根の表面温度変化

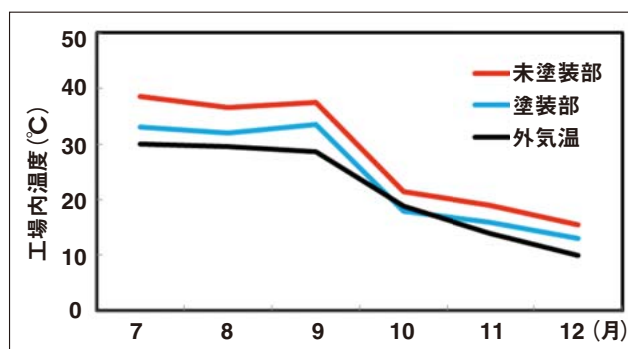


図2 工場塗装の屋根側室内温度変化

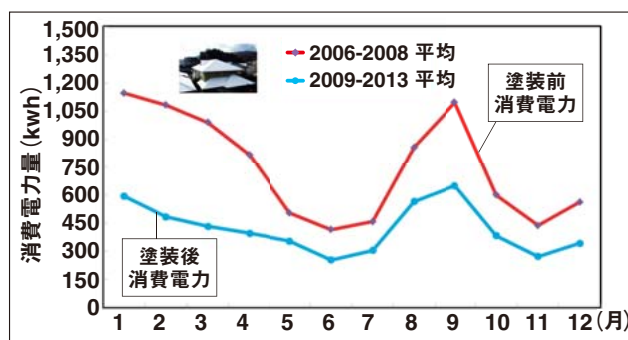


図3 住宅の消費電力量の推移

3. 遮熱塗料の日射反射率



図4 UH4150

図4 UH4150((株)日立ハイテクサイエンス)を用いて、非遮熱塗料、遮熱塗料、促進耐候性試験(スーパーキセノンウェザーメーター SX75スガ試験機, 150MJ/m²)後の遮熱塗料の日射反射率と色彩の測定を行った。日射反射率を表1に、近赤外波長域の反射率のスペクトルを図5に、色彩計算を表2に示す。表1と図5より、白の塗料では、遮熱、非遮熱ではあまり日射反射率に差が無かった。また、促進耐候性試験後の遮熱塗料も変化が見られなかった。しかし、グレー色では遮熱塗料の日射反射率が非遮熱塗料に比べて高かった。このように、遮熱塗料アドグリーンコートは高い日射反射率を維持していることが分かる。

表1 塗料の日射反射率

日射反射率/%	遮熱白	非遮熱白	遮熱白促進	遮熱グレー	非遮熱グレー
全波長域 (300~2500nm)	85.9	86.7	85.9	47.4	30.1
近赤外波長域 (780~2500nm)	82.8	83.7	82.5	74.6	26.3

表2 塗料色彩

色彩計算		遮熱白	非遮熱白	遮熱白促進	遮熱グレー	非遮熱グレー
三刺激値	X	90.58	91.12	90.63	24.65	33.57
	Y	96.05	96.59	96.05	26.39	35.49
	Z	100.20	101.71	101.16	29.69	40.69
表色値	L*	98.45	98.67	98.45	58.40	66.13
	a*	-0.87	-0.81	-0.77	-1.57	-0.28
	b*	1.85	1.24	1.23	-2.03	-3.14

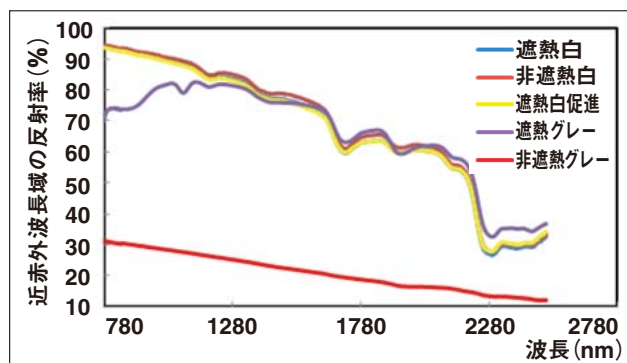


図5 塗料の近赤外波長域の反射率

表2より、遮熱、非遮熱塗料の色彩はあまり変わらなかった。しかし、促進耐候性試験後の遮熱塗料では若干変化がみられた。このように、色彩分析を行うことにより、日射反射率では分からない変化を検出できることが分かった。

色彩分析は塗料の品質管理へ十分に応用でき、調色に関して威力を発揮できることが分かった。

非遮熱塗料(無機顔料, 酸化チタン), 遮熱塗料(酸化チタン+真球シリカ)の断面を電界放出型走査電子顕微鏡 S-5200 ((株)日立ハイテクノロジーズ)を用いて観察を行った。その結果を図6に示す。図6より、無機顔料非遮熱塗料は0.1~0.5 μmの大きさの焼結顔料粒子が、酸化チタン非遮熱塗料は0.25~1 μmの大きさの酸化チタン粒子が、遮熱塗料は0.25~1 μmの大きさの酸化チタンと0.1~0.5 μmの大きさの真球シリカ粒子が観察された。

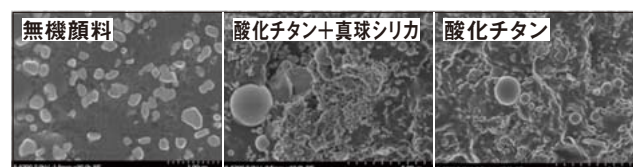


図6 非遮熱塗料と遮熱塗料の断面SEM像

球形粒子のサイズが光の波長の1/10以下になると光の散乱はレイリー散乱となり、前後の方向へ扇状に散乱する。球形粒子のサイズが光の波長程度以上になると光の散乱はミー散乱となり、前方向へ扇状に散乱する。酸化チタンを白の顔料にするには、レイリー散乱を起こすように粒子径を0.2~0.3 μmにする。日射反射率は、酸化チタンの粒径0.25~0.28 μmのとき75~80%, 0.8 μm以上のとき60~70%, 0.03 μm程度のとき30%前後になる。また、焼結顔料黒(Fe-Cr)では17~19%, 青(Co-Al)では19~20%, 黄色(Ti-Ni-Sb)では43~45%, 赤色酸化鉄では32~33%になる。これらから、遮熱塗料アドグリーンコートが高い日射反射率を示すのは真球シリカ粒子の効果であることが分かる。

4. 塗料の遮熱性

5~7 μm の樹脂コーティング膜のバリアー性を測定した方法³⁾を応用して、図7に示す、100Wの太陽光ランプ(セリック社製)と熱伝対センサ(CHINOシートカップ)を備えた日射遮熱測定装置(照射距離200mm, 照度600W/m²)を製作した。

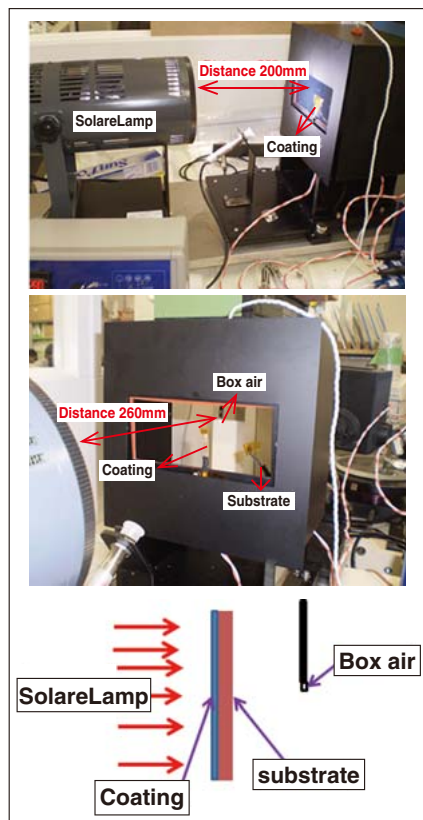


図7 日射遮熱測定機

いるが、遮熱性はアドグリーンコートより劣っていた。これは、酸化チタン(熱容量711J/Kg°C, 熱伝導3.15W/m°C)と純シリカ(熱容量710J/Kg°C, 熱伝導1.33W/m°C)では熱要素があまりかわらないので、真球度の違いであると考えられる。

太陽光は塗料にあたると、物質の熱容量や熱伝導によって熱エネルギーとして塗料や銅板を移動する。無機物質の酸化物において、真球粒子の中心は電子の活動が非常に安定している。

熱エネルギーが真球シリカに伝わると中心が非常に高いエネルギーで維持するために(蓄熱制御), 遮熱性が高くなったと考えられる。

基板より小さい遮熱温度と表面温度(日射反射率が関係する)を示す塗料は遮熱性のある塗料であるといえる。基板より遮熱温度が小さい場合、測定された遮熱温度が塗料の伝導した熱を表している。

銅板の表面温度の最大値は35.1°C 図8, 遮熱温度の最大値は9°C 図9であった。

銅板(0.8t 70×150mm)へ白の遮熱と非遮熱塗料, グレーの遮熱と非遮熱塗料を約130 μm 塗布し, この装置を用いて, 表面温度と遮熱温度の測定を行った。表面温度を図8に, 遮熱温度を図9に示す。図8, 9より, 遮熱白塗料(アドグリーンコート)は表面温度上昇と遮熱に優れていることが分かる。

非遮熱白塗料は日射反射率により表面温度上昇が小さくなって

遮熱白塗料の表面温度の最大値は31.8°C 図8, 遮熱温度の最大値は5.9°C 図9であった。

これから塗料の遮熱温度の最大値は銅板の遮熱温度の最大値より3.1°C低かった。

したがって, 遮熱白塗料(アドグリーンコート)は非常に遮熱性のよい塗料といえる。

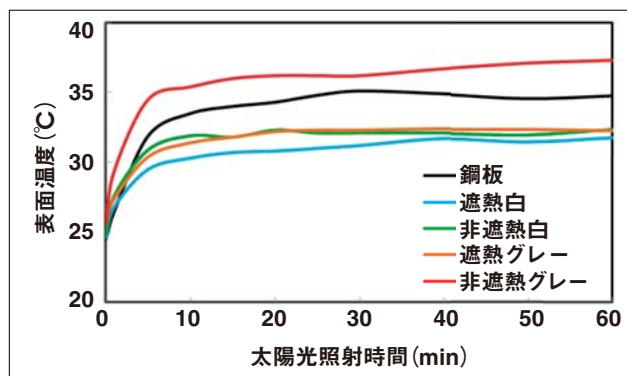


図8 塗膜の表面温度

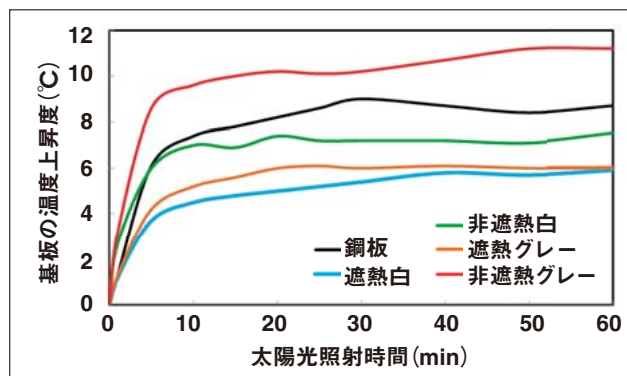


図9 塗膜の遮熱性

5. おわりに

省エネ法の改正や大口需要家への電力規制が相次ぎ, 節電への取り組みは企業や個人でも必須となってきた中, ヒートアイランド現象の原因の一つである太陽光による建物などの温度上昇と蓄熱を抑制する塗料の開発が活発化し, 商品化に期待が寄せられている。真球シリカを用いたアドグリーンコート塗料は遮熱を主眼に開発された塗料であるが, ヒートアイランド現象を抑制する塗料ともいえる。

今後, 塗料における遮熱と蓄熱のシステムを解明し, ヒートアイランド現象を抑制する効果を高めた塗料の開発に努めていきたいと思っている。

文 献

- 1) 高橋 智: 表面技術, Vol.64, No.5, 270(2013).
- 2) 庄司和子: 塗布と塗膜, Vol.2, No.3, 13(2013).
- 3) 川崎 実: 日本接着学会誌, Vol.29, No.6, 261 (1993).

日立卓上顕微鏡Miniscope[®] TM3030の特長と観察例

Features and application examples of Hitachi tabletop microscope TM3030

根本 直也*, 西村雅子**, 安島雅彦**

1. はじめに

日立卓上顕微鏡Miniscope[®]シリーズ^{1,3)}は、低真空観察により、絶縁物や水分・油分を含んだ試料でも前処理なしに観察、EDX分析(オプション)が可能である。また観察には反射電子を利用するため、試料形状に加えて組成の違いも観察することができる。本体ユーティリティはAC100Vアース付3Pコンセントのみで簡単に設置でき、卓上に置いて簡単に扱える。さらに、オート機能による操作の簡易化を追求することで、電子顕微鏡に初めて触れる方でも、簡単にご使用して頂くことが可能である。今回、開発したTM3030(図1)は、Miniscope[®]の使いやすさを継承しながら、さらに機能拡張により像質向上を実現した。本稿ではTM3030の特長と観察例について紹介する。



机上で操作可能

図1 TM3030装置外観

2. TM3030の特長と観察例

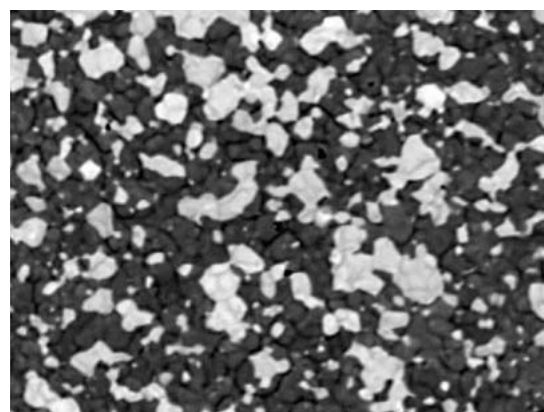
2.1 表面モード(加速電圧5kV)の解像度向上

「表面モード」(加速電圧5kV)において、観察倍率に応じて電子光学系を最適化し、電子ビームを細くすることにより、高倍率でもシャープな像を得ることが可

能となった。図2は、従来機およびTM3030にて磁気ヘッドの同一視野を観察した例である。TM3030では観察倍率8,000倍においてもより鮮明な画像が得られ、試料表面の構造を観察することが可能となった。



従来機(TM3000)



TM3030

表面(加速電圧5kV)標準モード、観察倍率:8,000倍,
図2 磁気ヘッドの観察例

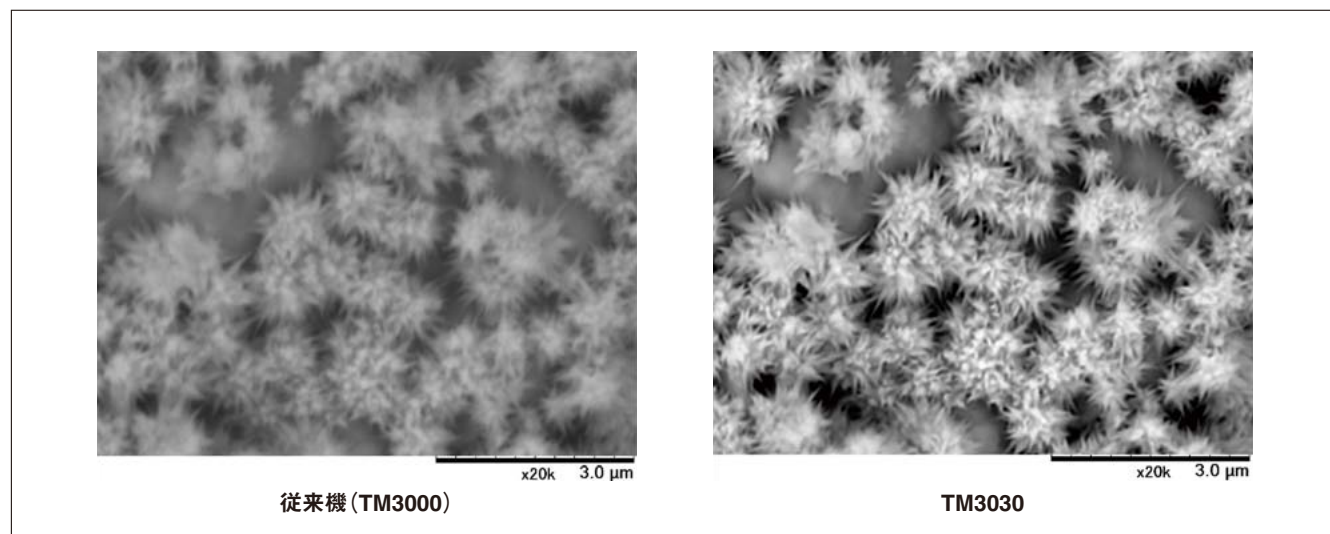
* (株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム営業本部マーケティング二部

** (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 先端解析システム設計部

2.2 高画質化の実現

画像取り込み後に自動的に高画質化を行うことにより、鮮明な画像を得ることが可能となった。図3は、従来機およびTM3030にて水素吸蔵合金の同一視野を

「通常モード」(加速電圧15kV)で観察した例である。TM3030では観察倍率20,000倍という高倍率においても、よりシャープな画像を得ることができる。



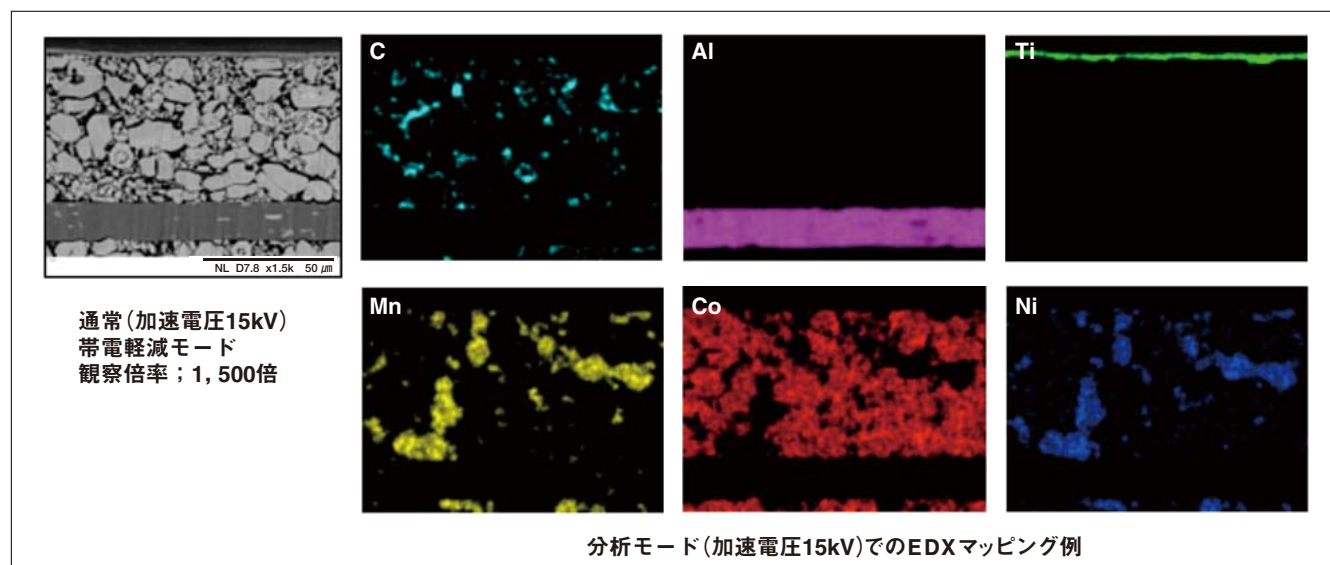
通常(加速電圧15kV)帯電軽減モード, 観察倍率: 20,000倍,

図3 水素吸蔵合金の観察例

3. イオンミリング加工試料の観察例

TM3030では、アルゴンイオンビームを照射することで試料の表面および断面を加工する日立イオンミリング装置IM4000^{4,5)}の試料台をそのまま使用して観察できるため、加工した試料の状態を簡単に迅速観察することができる。図4は、IM4000で断面加工したリ

チウムイオン電池正極合剤層の観察およびEDX分析例である。正極材にはコバルト(Co)の他、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)を複合的に使用しており、Co, Mn, Niの分布状態の評価にEDXを用いた元素分析が有効である。



分析モード(加速電圧15kV)でのEDXマッピング例

図4 リチウムイオン電池正極合剤層の観察およびEDX分析例

4. 終わりに

表面モード(加速電圧5kV)の解像度向上と画像取り込み後の高画質化により、更なる像質向上を実現した。また、イオンミリング装置の加工状態の迅速観察が可能であることから、利用範囲が広がるものと思われる。今後、材料の品質管理や研究開発、理科教育まで、様々な分野においてさらに活用されることを期待する。

文 献

- 1) 平根賢一：S.I.News Vol.48 No.2 15-17(2005)
- 2) 平島小百合：S.I.News Vol.52 No.1 18-21(2009)
- 3) 坂上万里 他：S.I.News Vol.54 No.1 18-20(2011)
- 4) 高須久幸 他：S.I.News Vol.56 No.1 30-36(2013)
- 5) 日本顕微鏡学会関東支部編，新・走査電子顕微鏡，共立出版株式会社(2011)

高速・高感度分析を可能とし自動収差補正機能を搭載したHD-2700走査透過型電子顕微鏡

High speed and sensitive X-ray analysis system with automated aberration correction scanning transmission electron microscope, Hitachi HD-2700

稲田 博実*, 平山 陽一*, 田村 圭司*, 寺内 大輔*, 滑川 亮史*, 七字 武治**, 佐藤 高広***, 鈴木 裕也***, 今野 充***, 田中 弘之*, 齋藤 浩一郎*, 下山 渡*, 中村 邦康*, 橋本 隆仁*

1. はじめに

近年、ナノ材料や半導体デバイスなどの研究開発から品質管理までの幅広い分野において、電子顕微鏡の空間分解能と分析性能の向上のため、収差補正へのニーズが一層高まっている。日立ハイテクでは、球面収差補正機能を搭載し、飛躍的に性能を向上した電子顕微鏡を製品化してきた¹⁻⁴⁾。また、原子分解能二次電子像観察など、新しい収差補正技術の応用の検討を行ってきた⁵⁻⁸⁾。

一般的な回転対称の電磁レンズの組み合わせは、凸レンズのみの効果しか得られず、凹レンズの効果を生成することができないため、常に正の球面収差係数を持つ⁹⁾。近年の透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope, TEM)や走査透過型電子顕微鏡(Scanning transmission electron microscope, STEM)の収差補正器では、多極子レンズを組み合わせることによって凹レンズの効果、すなわち負の球面収差を生成し、対物レンズの正の球面収差を打ち消す方法が広く用いられている¹⁰⁻¹⁴⁾。しかし、多極子レンズを用いた光学系では、材料の磁気特性の不均一性や機械加工わずかな対称性のずれなどに起因する多種の寄生収差が生じるため、それらを最小にするようアラ

イメントを行わなければならない。従来の収差補正器のアライメント(多種の収差補正)は操作が煩雑であり、短時間で十分な性能を発揮できるように調整するには、ユーザの経験が必要であった。そこで、ユーザの経験やスキルによらず、装置本来の性能を容易に引き出すため、よりシンプルな操作で原子レベルの高分解能観察を実現する自動収差補正機能を搭載した日立ハイテク製球面収差補正器を開発した。

一方、ナノメートルオーダーのSTEMを用いた評価では、エネルギー分散X線スペクトル分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)が幅広く活用されている。しかしながら、従来のEDX検出器では感度が不足し短時間での元素マッピングを行うことが出来なかった。高解像度なX線スペクトルの信号を得るためには検出立体角を大きくして感度を向上することが必要である。今回、高感度なX線分析を行うために大きな検出面積を有するシリコンドリフト検出器(Silicon drift detector, SDD)を搭載できるHD-2700を開発した^{図1}。

本項では今回開発した大立体角EDXによる高感度元素分析が可能で自動収差補正機能を搭載したHD-2700について解説したい。

2. 収差補正システムの構成

2.1 今回開発したHD-2700の構成

図2に装置の概略を示す。冷陰極電界放出形(Cold field emission, CFE)電子銃を搭載し、加速電圧は200 kV、オプションで80, 120 kVでの動作が可能である。開発した電子線プローブ球面収差補正器は照射レンズ系と対物レンズ間に搭載している。Everhart-Thornley (E-T) 型の二次電子(Secondary electron, SE)検出器は対物レンズポールピースの上部に設置され、試料下方には明視野(Bright field, BF)、円環状暗視野(Annular dark field, ADF)のSTEM検出器を設けている。図2(a)中のaからfの6枚の電子顕微鏡像は、HD-2700に搭載されたSE, ADF-STEM, BF-



図1 大立体角EDX検出器と日立ハイテク製の自動収差補正機能を搭載した走査透過型電子顕微鏡HD-2700の外観

* (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 先端解析システム設計部
 ** (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 科学・医用ソフトウェア設計部
 *** (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 アプリケーション開発部

STEMの各検出器で記録した低倍率と高倍率の金属微粒子の観察例である。BF-STEM像ではTEM像に相当する位相コントラスト像が得られる。DF-STEM像は高角度散乱の電子を検出し、原子番号Zのおよそ2乗に比例するコントラストが得られることからZコントラスト像とも呼ばれ、試料の局所的な組成情報を形成することが可能である。SE像は試料の表面構造を反映し、立体的な構造として観察できる特徴がある。図2(a)中のdはSE像で金の原子カラムを撮影した例である⁶⁾。SEによる高分解能像観察は、例えば触媒粒

子の担持状態を直接的に捉えることを可能とする。

本装置では、光軸からの出し入れが可能なCCDカメラを搭載しており、オプションで元素分析用のEDXとEELS検出器(日立ハイテック製エレメンツビューEV3000型²⁾またはGatan社製Enfinium)を搭載することができる。収差補正器を搭載したHD-2700ではSTEM像だけでなく、原子分解能オーダにおけるSE像観察や元素分析、化学結合状態マッピングなど、試料からの情報を多角的に捉えることができ、解析性能の飛躍的な向上をもたらす。

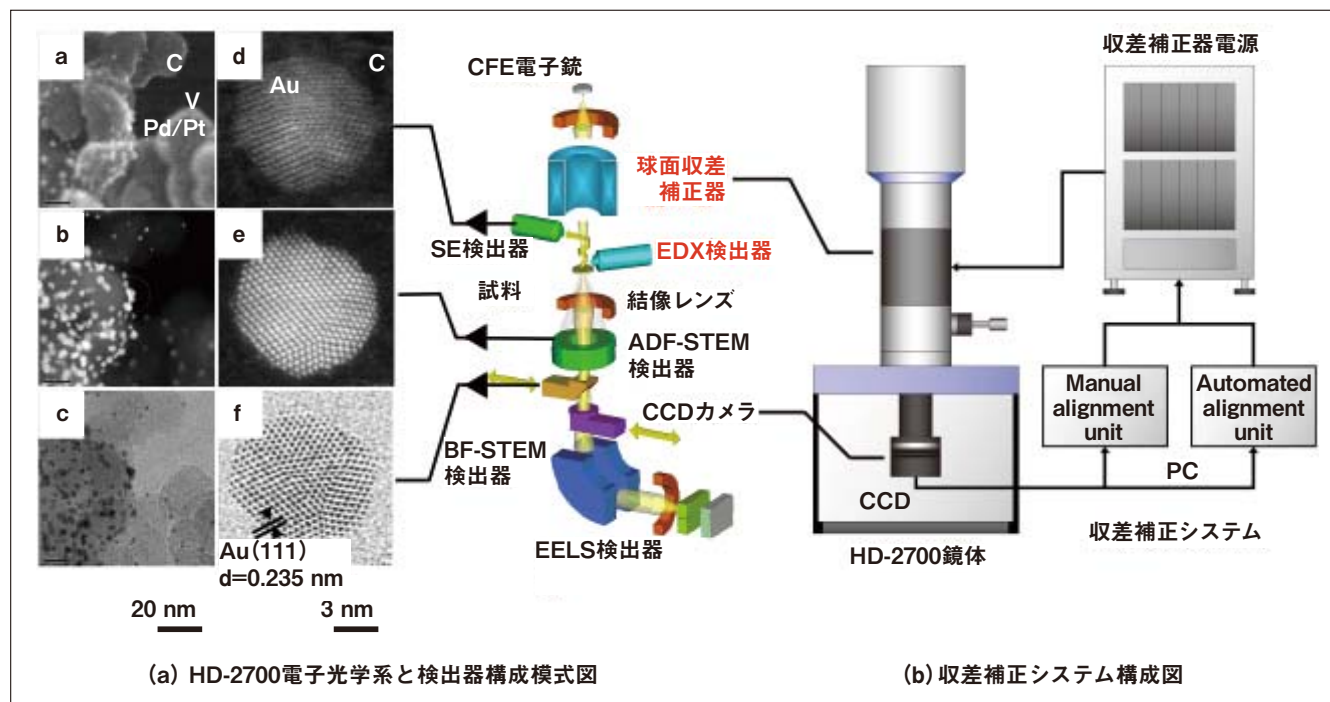


図2 (a) HD-2700の検出器構成と各検出器で観察した像の比較(注: この模式図では対物レンズは省略されている)(a~c)カーボン担体上のPd/Ptの触媒微粒子のSE, ADF-STEM, BF-STEM像(Cはカーボン担体, Vは真空を示す)を示している。(d~f) カーボン薄膜上のAu蒸着粒子の原子分解能SE, ADF-STEM, BF-STEM像(Cはカーボン薄膜, Auは金ナノ粒子を示す) (b) 収差補正システムの構成図

2.2 自動収差補正機能とシステム構成

今回開発した球面収差補正器の光学系は、多極子レンズとトランスファーレンズで構成される。この収差補正器は、対物レンズの上部に配置され、対物レンズの正の球面収差を打ち消す量の負の球面収差を生成する。球面収差補正のない従来の光学系では、球面収差の影響により、電子線の高角度成分が低角度成分とは異なる位置で焦点を結ぶため、電子線が一点で収束しない。一方、球面収差補正器を搭載し、球面収差が補正されている場合、離軸距離の大きい高角度成分の電子線もガウス面で焦点を結ぶため分解能が向上し、絞りの径を広げて照射角を大きくしてプローブ電流を上げることができる。

本光学系において補正の対象となる収差は、球面収差と非点収差、およびその他の寄生収差を合わせて1

次から3次までの7種類である。自動収差補正システムは、これらの収差を最適な順序で効率よく補正することができる。HD-2700に搭載した自動収差補正システムの概要を図2に示す。収差補正は、収差計測の結果に基づいて行う。収差計測は、CCDカメラでアモルファス試料のロンチグラム像を撮影し、画像処理により、各収差係数を算出する。制御ソフトは、得られた収差係数を基に、補正する収差の種類と補正量を自動的に決定し、制御電源にフィードバックして収差補正器のレンズとアライナーを制御する。補正対象の各収差によるビームのボケ量が規定値以下になるまでこれらを自動的に繰り返す。自動収差補正機能の他に従来のマニュアルによる調整機能も搭載している。像質と像分解能を向上するために、制御電源は安定度が1 ppm以下となるように、高精度な部品を採用し回路

設計を行った。

自動収差補正は、①「収差の測定」、②「補正する収差の選択」、③「収差の補正」の3つで構成される。①～③までの一連の収差補正プロセスを、各収差が全て規定値以下になるまで自動的に繰り返す。従来の収差補正器では、②「補正する収差の選択」がユーザーの判断に委ねられていたが、今回開発した制御ソフトでは、収差の選択も自動化することで、収差補正の全プロセスを自動化し、ユーザーが簡単に操作することができる。

図3は自動収差補正前後のSi単結晶薄膜試料を<110>方向から観察したHAADF (High-angle annular dark field)-STEM像である。自動収差補正前のHAADF-STEM像のラインプロファイルでは、136 pm間隔のダンベル構造の谷間が小さく不明瞭であるのに対し、自動収差補正後は明瞭に観察されている。した

がって自動収差補正により各収差が十分に補正され、電子線プローブが絞られたと言える。自動収差補正後のFFT像においては105 pmに対応するスポットを確認した。自動補正の所要時間は開始時の残留収差量によって幅があるが、数分から30分程度で完了する。

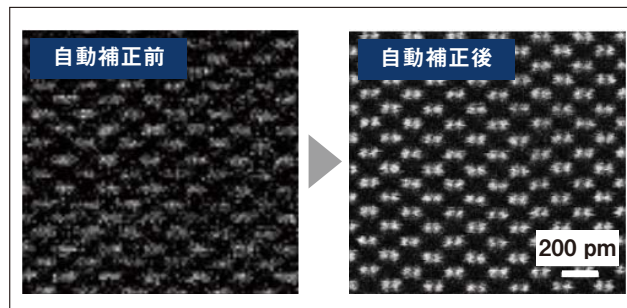


図3 自動収差補正前後のSi単結晶薄膜試料を<110>方向から観察した高分解能HAADF-STEM像

3. X線検出感度の向上

3.1 大立体角X線検出器と特長

高感度な元素分析を実現するためにHD-2700用に開発されたEDAX社製のSDD「Octane T Ultra W」を搭載した。大立体角の実現と入射X線の効果的な取込みを実現するため、素子面積100 mm²の大型SDD素子を採用した¹⁵⁾。試料近傍まで検出器を近づけられるようにポールピース形状を設計したことで、大きなX線取込立体角(1.1 sr)を実現した図4(a)。試料で発生する特性X線は等方的に放射されるが、連続X線は図4(b)のような角度分布を示す¹⁶⁾。このためSDD素子の形状と配置を決める際、X線スペクトルのピーク対バックグラウンド比(P/B比)を向上させるために、信号の取出し角 θ を大きく取る検討もなされている。

SDDは、ドリフト電極により電荷を微小なコンタクトに集中して出力しているのでキャパシタンスが下

がり、高入射X線レートにおいてもエネルギー分解能が低下せず高速で分析を行なう事ができる特徴を持つ。またペルチェ素子による冷却を採用しており、補充が面倒であった液体窒素が不要となり、冷却開始から5分で測定することができる。

従来の30 mm² SDDと同等の高いエネルギー分解能(132 eV以下)を維持している。従来のEDX検出素子前面に搭載していたUTW (Ultra-thin window) 膜を外し、ウィンドウレス化を図った。これにより、UTW膜とその支持材によるX線の吸収がなくなり、軽元素の検出感度が向上した¹⁷⁾。

EDX検出器は図1に示すよう、HD-2700鏡体カバーの内側に取り付けられている。表1に開発したSTEM-EDXシステムの主な仕様を示す。

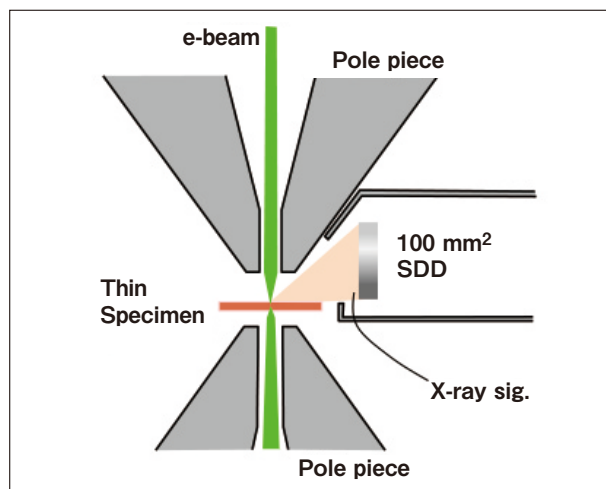


図4(a) 対物レンズとSDD検出器の位置関係

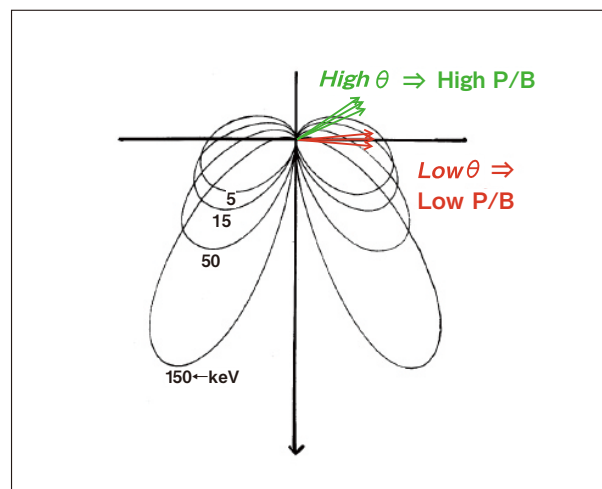


図4(b) 連続X線の発生と角度分布

表1 今回開発した大立体角EDXシステムの主な仕様

仕 様	システム構成 STEM:HD-2700 200kV SDD:100 mm ² SDD“Octane T Ultra W”(EDAX社製)
検 出 器	SDD (Silicon Drift 検出器)
面 積	100 mm ²
検出立体角	1.15 sr(標準ボールピース), 1.11 sr(高分解能ボールピース)
取 出 角 (Take off angle)	25.4° (標準ボールピース), 23.3° (高分解能ボールピース)
ウィンドウ構造	ウィンドウレス型
エネルギー分解能	132 eV
冷却方式	ペルチェ冷却方式 (-25℃～-30℃)
検出可能元素	Be～Am

3.2 応用測定結果

図5に200 kVにSi₃N₄薄膜試料を従来のUTWタイプのSi (Li) 30 mm²検出器と本開発の100 mm² SDDとで

STEM-EDXスペクトルX線検出感度の比較をした結果である。100 mm² SDDの結果の方が高い感度を得られており、特に低エネルギー側ピークの感度の違いが著しい。例えば窒素(N-Kピーク)では一桁以上の感度の差が現れており、ウィンドウレスと大立体角検出器の特性の違いが示されている。

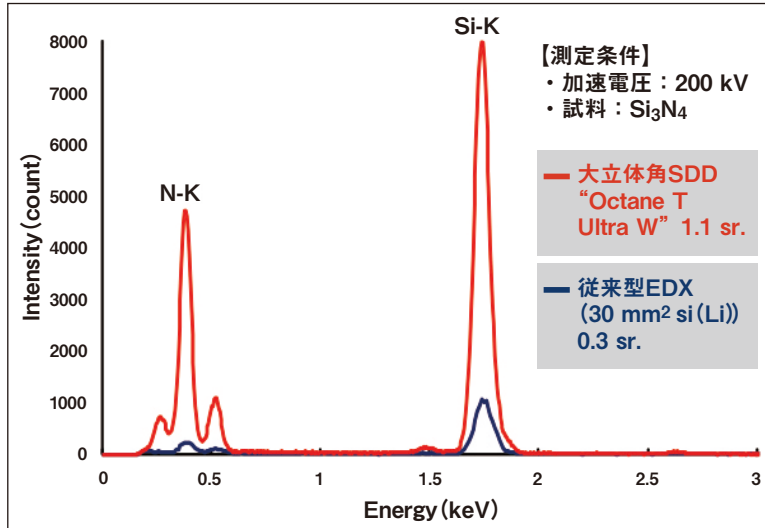


図5 従来型Si(Li)検出器と本開発の大立体角SDDのスペクトルの違い

図6に炭素(C)に担持された白金(Pt)・パラジウム(Pd)コアシェル構造の触媒粒子の元素マッピングをそれぞれの検出器で比較した結果を示す。プローブ電流は800 pA、取込み時間は3分である。100 mm²検出器では各微粒子の形状がより鮮鋭に現われている。従来の検出器では取込み時間を長く取る必要があるため、プローブ電流を長時間試料に照射する必要があるため、試料ダメージが問題であった。検出感度が向上したことにともない、試料への電子線ドーズ量も抑え短時間で元素マッピングが可能になった。

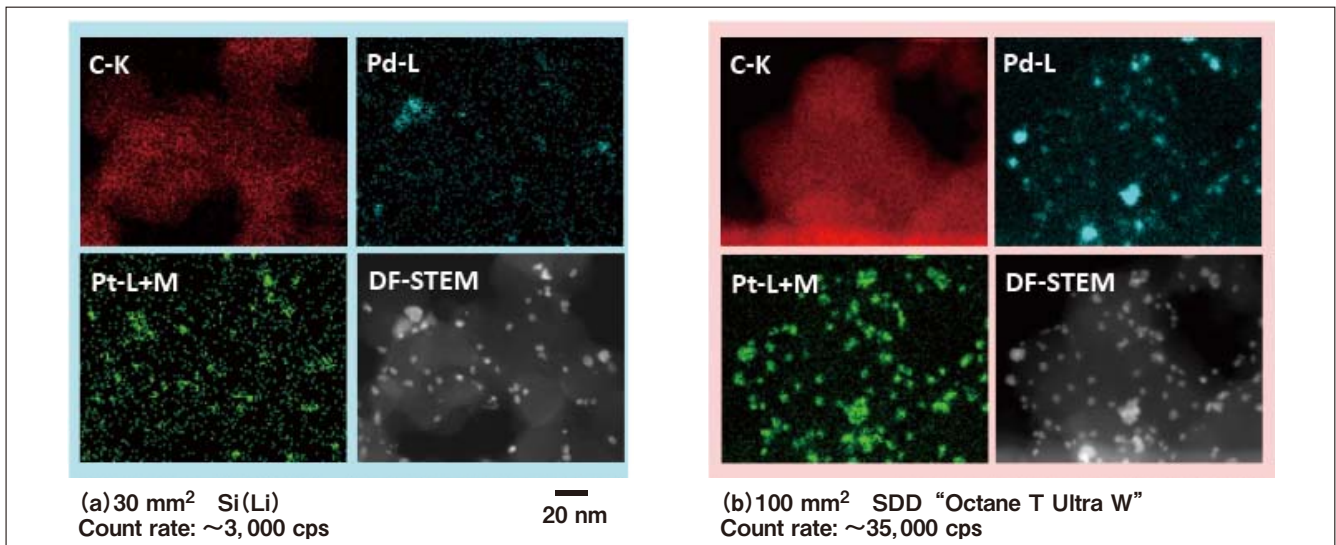


図6 白金・パラジウム触媒微粒子のEDXマップ像の比較(a)従来型の30mm² Si(Li)検出器 (b)本開発の100mm² SDD

4. まとめ

ユーザの経験によらず装置性能を容易に引き出すため、よりシンプルな操作で原子レベルの高分解能観察・高感度分析を実現するというコンセプトのもと、自動収差補正機能と、高感度分析を実現した大立体角EDX検出器を搭載した走査透過型電子顕微鏡HD-2700を開発した。

球面収差補正STEMを用いた原子分解能観察において、オペレータのスキルに依らず、装置本来の性能を、短時間で容易に引き出すことを可能にするため、自動収差補正機能を搭載した球面収差補正器を開発した。本自動収差補正機能は、補正すべき収差を自動的に選択し、適切な補正量を自動で算出することで、収差補

正の全プロセス(収差測定・選択・補正)を自動化した。従来はオペレータの経験に委ねられていた収差補正操作(補正すべき収差の選択)を排除し、自動化することにより、球面収差補正器の操作簡略化と高速化を実現した。

大立体角1.1 srの100 mm²のウィンドウレス型SDDを搭載し、X線分析検出感度の向上を図った。検出感度は従来のUTW付30 mm² Si (Li)検出器に比べて一桁以上向上した。検出感度の向上に伴い、高速、高感度のX線分析が実現できると共に、試料へのビームダメージを抑えたマッピングを行うことも可能になった。

文 献

- 1) 中村邦康 他, 顕微鏡 41, (2006), 16-20.
- 2) 中村邦康 他, 金属 78 (2008), 24-29
- 3) H. Inada et al., J. Elec. Microsc., 58 (2009), 111-122.
- 4) H. Inada et al., Advances in Imaging and Electron Physics vol. 159, ed P. W. Hawks, Elsevier Press (2009), 123-186.
- 5) Y. Zhu et al., Nature Materials, 8 (2009), 808-812.
- 6) H. Inada et al., Microscopy and Analysis Nanotechnology Supplement 25, 7 (2011), S5-S8.
- 7) H. Inada et al., Ultramicroscopy 111 (2011), 865-876.
- 8) 今野充 他, LSIテストニングシンポジウム予稿集 (2010).
- 9) O. Scherzer, Optik, 2, (1947), 114-132.
- 10) V. D. Beck, Optik, 53 (1979), 241-255.
- 11) A. V. Crew, Optik, 60 (1982), 271-281.
- 12) H. Rose, Optik, 85 (1990), 19-24.
- 13) H. Rose, Nucl. Inst. Methods, 187 (1981), 187-199.
- 14) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban, J. Elec. Microsc., 47 (1998), 395-405.
- 15) K. Tamura et al., Microsc. and Microanal., 19 S2 (2013), 1192-1193.
- 16) C. E. Fiori et al., "Principles of Analytical Electron Microscopy" Plenum Press.
- 17) S. Isakozawa et al., J. Elec. Microsc., 59 (2010), 469-472.

日立超高速液体クロマトグラフ ChromasterUltra Rsの紹介

——Hitachi Ultra High-Performance Liquid Chromatograph Introduction of ChromasterUltra Rs——

和田 宏之*, 竹田 明弘*, 秋枝 大介*, 清水 克敏*, 蛭田 多美*, 宝泉 雄介*, 伊藤 正人*

1. はじめに

超高速液体クロマトグラフは、液体に溶解可能な物質の組成・含有量などを高精度で測定する分析装置であり、汎用の液体クロマトグラフと比べて大幅に分析時間を短縮する。測定対象となる試料や成分は非常に幅広く、製薬・化学・食品分野など研究開発から品質管理まであらゆる分析シーンで使用できる。

特に医薬品の開発においては、その製薬過程で発生する不純物が品質・安全性に影響する場合がある。特に遺伝毒性物質は微量であっても健康被害を及ぼす可能性があり、各国の規制強化に伴い不純物(類縁物質)を確実に検出する分析法が求められている。

日立超高速液体クロマトグラフChromasterUltra Rs図1は超高速(UHPLC: Ultra High-Performance Liquid Chromatography)分析における高分離・高感

度を実現し、新たに開発した微粒子充填剤を用いたLaChromUltra IIシリーズ図2のロングカラムによりさらなる高分離分析を実現した。また、システム耐圧140 MPaを実現することによりUHPLC分析を可能にするだけでなく、分析圧力が上がりやすいメタノールなどの移動相も使用可能となり、さまざまな分析バリエーションが提供できる。



図2 UHPLC用カラム HITACHI LaChromUltra II シリーズ

2. 製品の概要

2.1. 高分離(高速)分析

カラムの圧力損失は、流量、カラム長さ、移動相の粘度に比例する。このため耐圧が向上すれば、それぞれを増加することが可能となる。流量の増加は、保持時間が短縮でき高速分析となる。カラムを伸ばすことは、理論段数を向上することになり高分離分析が可能となる。粘度を増加できることは、移動相にアセトニトリルの代わりにメタノールが使用可能となり、分離改善パラメータの自由度が増す。このように耐圧140 MPaは分析の高分離化、高速化に大いに寄与する。

2.2. 高感度分析

SN比を向上すること、即ちベースラインノイズに対するピーク高さの比率を増加することが高感度化である。フローセル光路長を伸ばすことは吸光度・検出信号を増すために有効であるが、ピークが広がる要因となる。拡散容量を大きくしない対策としてセルの内



図1 日立超高速液体クロマトグラフChromasterUltra Rs

* (株)日立ハイテクサイエンス 光学技術部

径を細くする訳だが、単純には光量が減少する。拡散容量と光量の二律背反を解消するために全反射型キャピラリーフローセル方式を採用した。

2.3. Easy to use

分析をサポートする容易な操作として、シール、検出器のランプやフローセルの交換などは、日立HPLCで定評のあるフロントアクセスによる作業性の良さを継承した。

さらに、新たにカラムオープン内に3L廃液タンクを収納した図3。今まで足元に置いていた廃液容器のスペースを有効活用でき、安全性も向上させた。

また、日立独自のMEM(Moment-Enhancing Mechanism)カラムフィッティングを開発した図4。手締め可能な配管一体型フィッティングは、極めて少ないデッドボリュームで安全に140 MPaの耐圧性能を実現した。



図3 3L 廃液タンク



図4 MEMカラムフィッティング

3. 新技術紹介

3.1. LBT制御搭載の超高压ポンプ

バイナリポンプに新制御LBT(Liquid Beat Technology)制御を搭載することで、低圧領域から140 MPaの高圧領域までの幅広い圧力帯において安定送液を実現した。高圧力領域でのグラジエント溶離分析においても、再現性の良い分析結果が得られる。

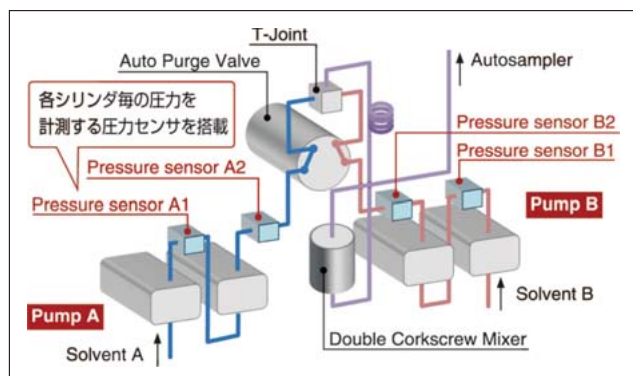


図5 バイナリポンプ構成図

また、極めて少ないシステムボリューム構造によりグラジエント溶離の応答性を向上し超高速分析を強力にサポートしている。

LBT制御は、各シリンダの圧力を計測する圧力センサを搭載することで溶媒の体積弾性係数を自動で補正し、送液圧力、溶媒の種類に関わらず安定した送液を実現した図5。

3.2. ダブルコークミキサ

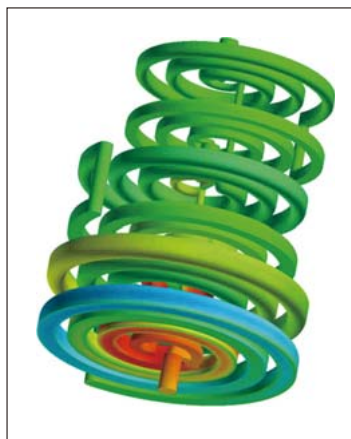


図6 ダブルコークミキサ流路図

バイナリポンプには、マイクロ流体工学を応用した新型ダブルコークミキサを搭載した。ミキサ内の流路が分岐・合流を繰り返すことで効率的な溶媒混合を実現した図6。

ミキサ容量55 μ Lの低容量でありながら高い混合性能が確認された図7。これにより、グラジエ

ント分析時に極めて安定したベースラインが得られ、より高感度な分析を可能にする。

測定条件

カラム：LaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 2.0 mm I.D. \times 50 mm L

移動相：A) 0.1% TFA/H₂O (v/v)
B) 0.1% TFA/CH₃CN (v/v)
A/B=50/50

流量：0.500 mL/min

検出波長：UV 214 nm

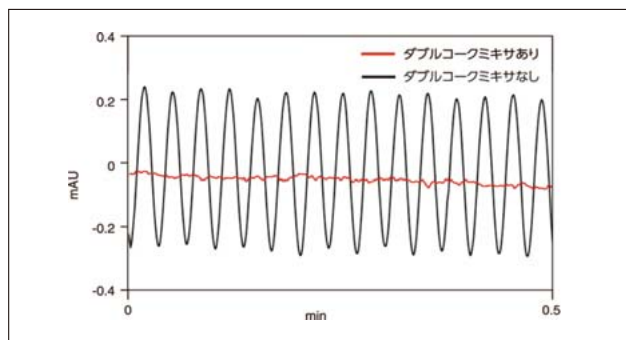


図7 ダブルコークミキサの混合性能

3.3. 全反射型キャピラリー高感度フローセル

ダイオードアレイ検出器(DAD)は、新光学系図8の採用により低ノイズ、低ドリフトを実現、高感度分析を強力にサポートしている。

オプションの高感度フローセル(光路長：65 mm)

を用いることで、より優れた高感度分析が行える。

当社従来機(LaChromUltra)と比較して、約10倍の感度が得られるため、類縁物質(不純物)、遺伝毒性不純物などの高感度分析が必要とされるサンプルへの応用が可能である。これにより、医薬品や化成品の原料、中間体、原薬など、初期段階での不純物プロファイルの取得に活用できる。

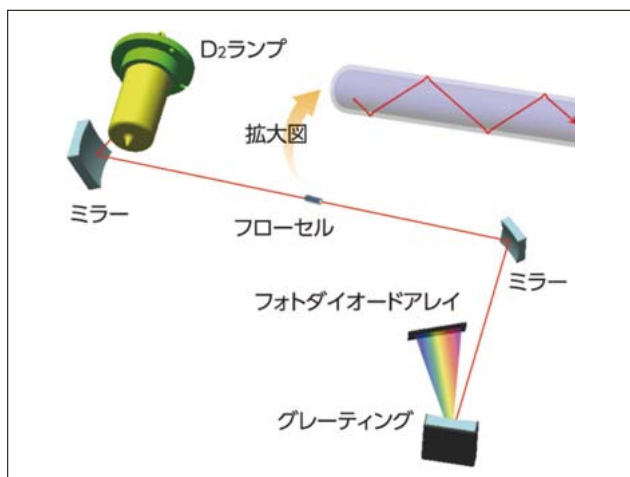


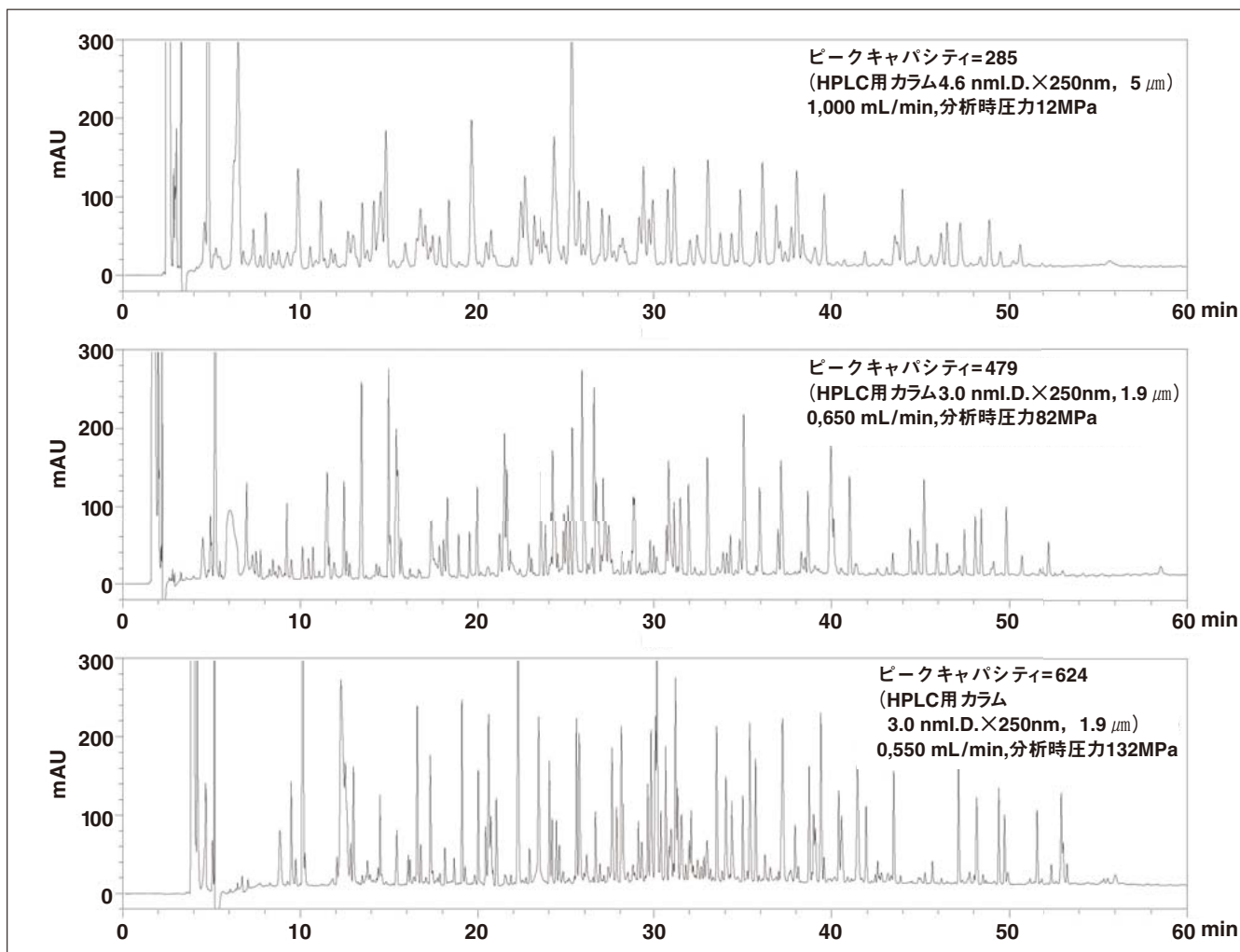
図8 DAD光学系

4. アプリケーションの紹介

4.1. ピークキャパシティ

バイオ医薬品などの分析には、グラジエント溶離法を用いるペプチドマッピング法が利用される。この方法でカラムの性能指標としてのピークキャパシティ(Pc)を測定するために、ウシ血清アルブミン(BSA: bovine serum albumin)のトリプシン消化物を注入した図9。オクタデシルシリル(ODS)カラムであるLaChrom II C18 (5 μ m) 4.6 mm I. D. \times 250 mmならびにLaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 3.0 mm I. D. \times 250 mmを使用した。

粒径5 μ mカラムの場合、分析時間60分間におけるPcは285であった。粒径1.9 μ m高分離カラムの使用により、同分析時間におけるPcは479まで向上した。更にカラムを2本直列に連結し、分析時最高圧力132 MPaまで引き上げ分析することにより、Pcは624まで向上することができた。システム耐圧140 MPaを有するUHPLCシステムと理論段数50,000段を有するサブ2 μ mロングカラムとの組合せは、ペプチドマッピング法のような高分離が求められるアプリケーションに対しても有用であることが確認された。



HPLC用カラム測定条件

カラム：LaChrom II C18 (5 μ m) 4.6 mm I.D. \times 250 mm

移動相：A) 0.05% TFA / H₂O (v/v)
B) 0.05% TFA / CH₃CN (v/v)
5% B (0 min) \rightarrow 45% B (60 min)

流量：1.000 mL/min

カラム温度：40℃

検出波長：214 nm (DAD)

注入量：10 μ L

UHPLC用カラム測定条件

カラム：LaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 3.0 mm I.D. \times 250 mm

LaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 3.0 mm I.D. \times (250 + 250) mm

移動相：A) 0.05% TFA / H₂O (v/v)
B) 0.05% TFA / CH₃CN (v/v)
5% B (0 min) \rightarrow 45% B (60 min)

流量：0.650 mL/min, 0.550 mL/min

カラム温度：40℃

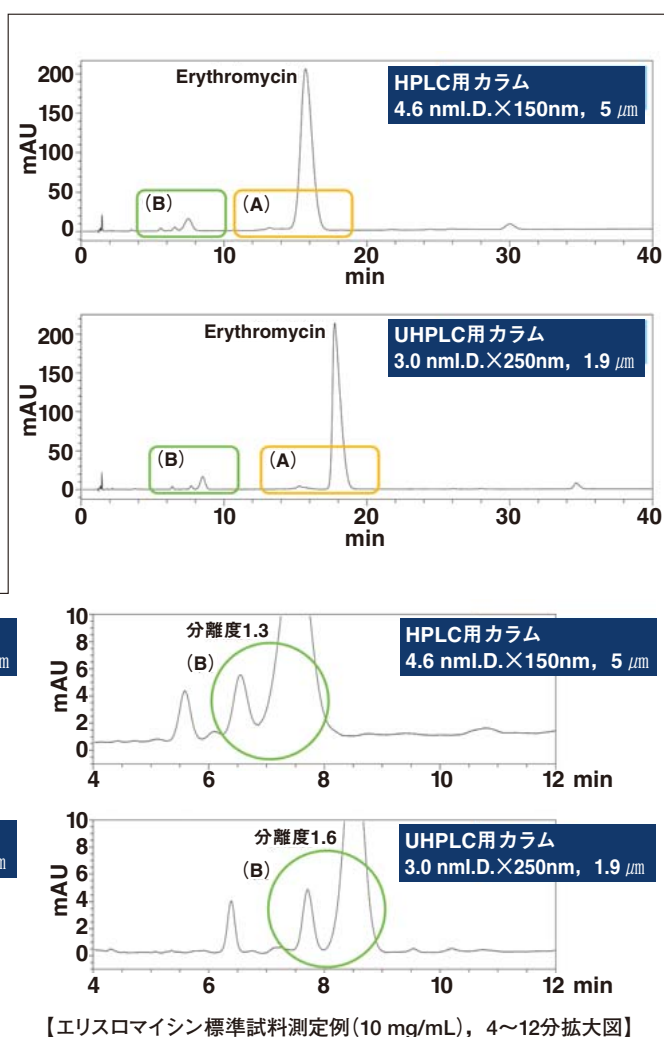
検出波長：214 nm (DAD)

注入量：5 μ L

図9 BSA(ウシ血清アルブミン)消化物の測定例

4.2. 抗生物質とその類縁物質の分析

主成分とクロマトグラム上で隣接する微量の類縁物質を高精度で測定するためには十分高い分離度が必要である。モデルサンプルとして、畜産動物や養殖魚の感染症治療薬として汎用されるマクロライド系抗生物質エリスロマイシンを分析した。図10にLaChrom II C18 (5 μ m) 4.6 mm I.D. \times 150 mmおよびLaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 3.0 mm I.D. \times 250 mmの分析例を示す。粒径5 μ mでは主成分に対し類縁物質のピークが大きく重なっている。一方、粒径1.9 μ mではロングカラムによる高分離化が寄与し、ベースライン分離が実現できた。このとき分析時圧力が110 MPaであり、ChromasterUltra Rsの耐圧を充分活用できた分析例である。本法では主成分ピークよりもかなり前方の類縁物質群についても同様の高分離分析が可能であることが確認された。



【エリスロマイシン標準試料測定例(10 mg/mL), 10~25分拡大図】

【エリスロマイシン標準試料測定例(10 mg/mL), 4~12分拡大図】

HPLC用カラム測定条件

カラム：LaChrom II C18 (5 μ m) 4.6 mm I.D. \times 150 mm

移動相：20 mmol / Lリン酸緩衝液(pH7.9)/アセトニトリル / メタノール=45 / 40 / 15(プレミックス)

流量：1.000 mL/min

カラム温度：50℃

検出波長：210 nm (DAD)

注入量：20 μ L

UHPLC用高分離カラム測定条件

カラム：LaChromUltra II C18 (1.9 μ m) 3.0 mm I.D. \times 250 mm

移動相：20 mmol / Lリン酸緩衝液(pH7.9)/アセトニトリル / メタノール=45 / 40 / 15(プレミックス)

流量：0.71 mL/min

カラム温度：50℃

検出波長：210 nm (DAD)

注入量：10 μ L

図10 エリスロマイシンの測定例

4.3. 高感度の分析

薬剤開発や化学材料開発において原材料中の不純物のプロファイリングは重要であり、一般に不純物は有効成分に比べて低濃度である。このため主成分に埋もれない状態で不純物を高感度に分析する必要がある。前述の高感度フローセルを用いる分析例として、テオフィリンを主成分とする不純物(類縁物質)のモデルサンプルを注入し、ピークの信号強度の比較とUVスペクトルによる成分確認を行った図11。

5. まとめ

ChromasterUltra Rsの高分離・高感度の特長を紹介した。今後は、さらなる新規アプリケーションへの対応を図る。

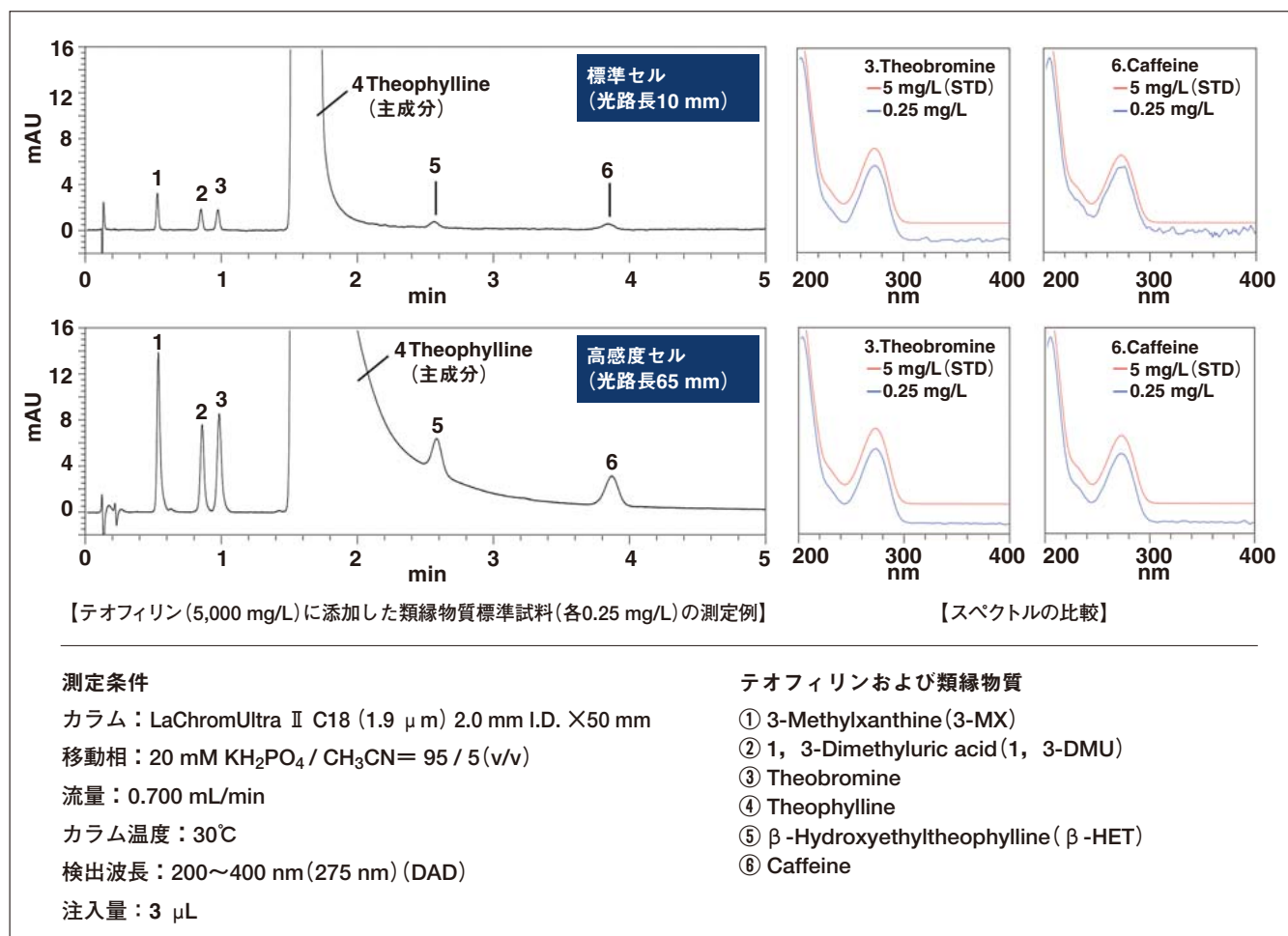


図11 テオフィリン標準試料に添加した類縁物質の測定例

文 献

- 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 SI NEWS September 2011 Vol.54
- U. D. Neue, J. of Chromatogr. 1184 (2008) 107-130
- 分析化学 Vol.55 No.9 (2006) 651-659
- 液体クロマトグラフにおける送液系 CHROMATOGRAPHY, vol.32 No.1 (2011)

日立紫外可視近赤外分光光度計 UH4150の紹介

Introduction of model UH4150 hitachi UV-VIS-NIR spectrophotometer

玉島 孝弘*, 堀込 純**

1. はじめに

分光光度計は、白色光をプリズムや回折格子の分光素子で単色光に分けて試料に照射し、透過光や反射光を検知することで物質の同定や評価、濃度測定を行う装置である。使用される分野は、材料、環境、製薬、バイオ分野などの学術、産業界で多岐にわたる測定に用いられているが、用途や精度の違いなどから、様々な装置が開発されている。大きく分けて、シングルビーム、ダブルビームの装置があり、中でも、ダブルビームタイプの分光光度計は、高い安定性を有することから、幅広いユーザーに支持されている。ダブルビームの中でも、分光素子を1個搭載するシングルモノクロタイプと2個搭載のダブルモノクロタイプの装置があり、ダブルモノクロタイプは、より迷光が少なく、高い精度を要求する測定に用いられる。また、測定出来る波長範囲からも紫外可視分光光度計(一般的には190 nm～900 nm)、紫外可視近赤外分光光度計(一般的には190 nm～3,300 nm)に分類することができる。

今回紹介する新製品UH4150形図1は、ダブルビーム、ダブルモノクロタイプの紫外可視近赤外分光光度計に分類され、日立分光光度計の中で、最上位に位置する装置である。このクラスの分光光度計は、車やビルなどの窓ガラス、眼鏡やカメラのレンズ、機能性塗

料などの光学特性評価、さらには、近年の発展が目覚ましい光エレクトロニクス分野として薄型テレビや高密度情報記録型ディスク、カメラ、プロジェクター、車載センサーの光学部品の研究開発・品質管理など多岐の用途に用いられている。これら光学部材などの固体測光の精度を主眼として開発した新製品UH4150形について紹介する。

2. UH4150形分光光度計の特長

2.1. 測定用途にあわせた検知器の選択が可能

UH4150形は、多岐にわたる測定用途に合わせ、検出器を選択式とした。検出器は、試料、測定波長範囲、検出感度に応じ、標準形積分球検知器(BaSO₄)、高感度積分球検知器(スペクトラロン)、直入射検知器などから選択することができる。

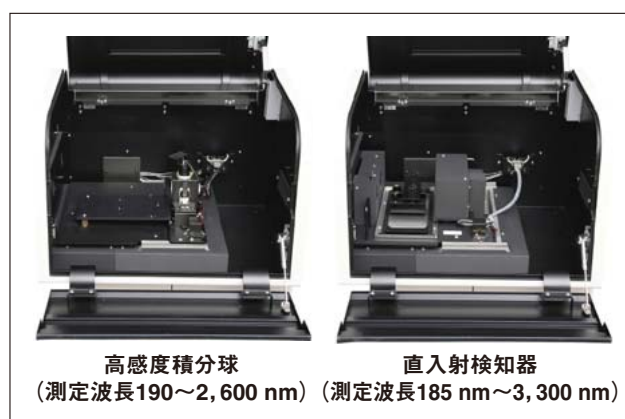


図2 検知器選択例

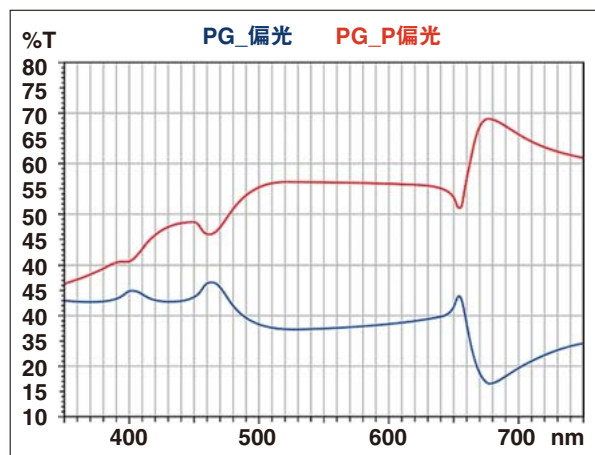
2.2. 光学薄膜等の高い精度が要求される固体分光測定に最適となる光学系を採用

2.2.1. プリズム-回折格子にダブルモノクロ方式の光学系により、一般的な回折格子-回折格子方式のダブルモノクロメータに比べ、光量のロスが少なく、同時に偏光特性の急激な変化の少ない入射光を可能とした。

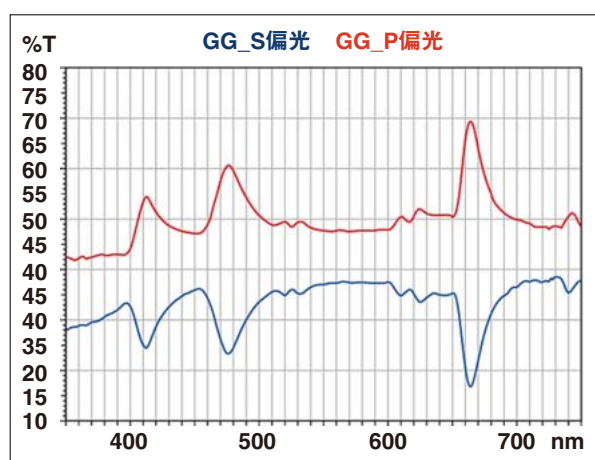


図1 本体写真

* (株)日立ハイテクノロジーズ 科学システム営業本部 マーケティング1部
** (株)日立ハイテクサイエンス 光学本部光学技術部 光学技術二グループ



UH4150の偏光測定



回折格子-回折格子方式の偏光特性

PG:プリズム-グレーティング GG:グレーティング-グレーティング

図3 UH4150の偏光特性と回折格子-回折格子方式の偏光特性比較

2.2.2. 平行に近い入射光を実現した。一般的な3度以上の集光角度を持った入射光に対し、反射光、散乱光測定の正確性、試料の設置を含めた再現性の向上を可能とした表1。

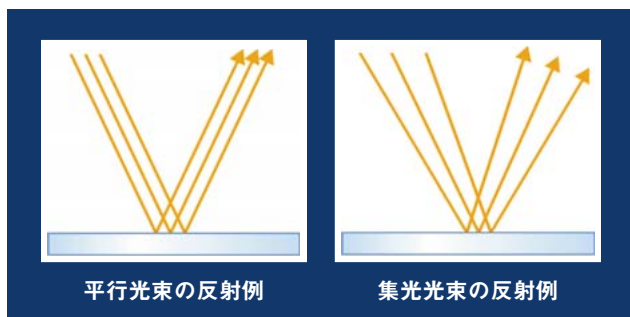


図4 平行光束と集光光束の反射の例

2.3. データ取込み方式の改良により、1 nmのデータ間隔で、最速1,200 nm/nmのスキンスピードを可能とした。これは、当社従来機U-4100比で2倍に相当する。

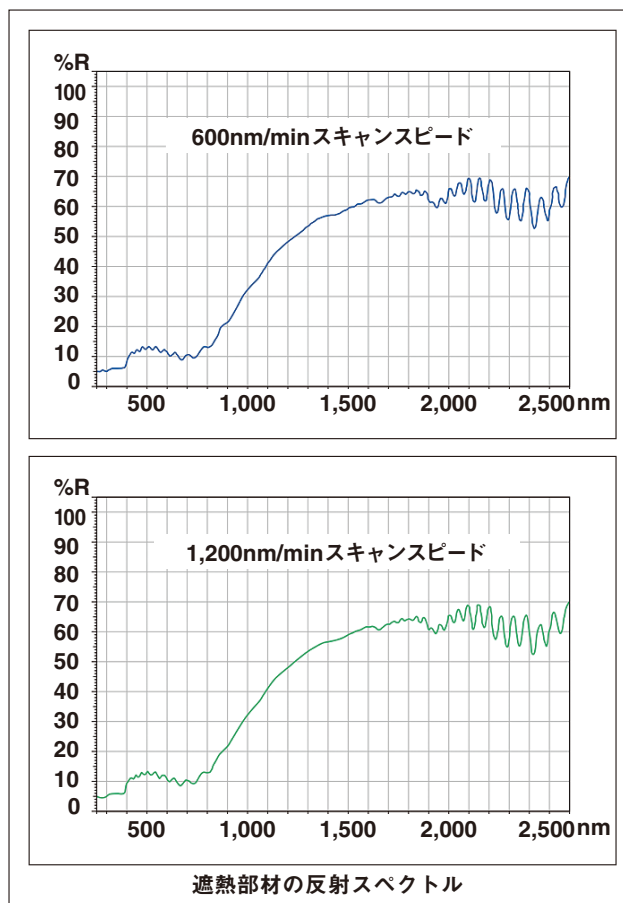
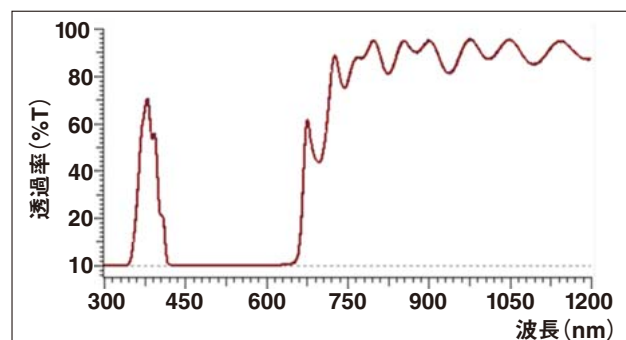


図5 スキンスピードとデータの比較

3. 誘電体多層膜サンプルの設置を含めた測定再現性データ

誘電体多層膜基板の透過スペクトル(入射角0度、試料設置5回)を取得し、一般的な集光光束をもつ回折格子-回折格子タイプの同クラス分光光度計と再現性を比較した。結果として、プリズム-回折格子タイプの分光器と平行光束を採用したUH4150は、一般的な回折格子-回折格子タイプの分光器と集光光束を採用した同クラス分光光度計よりも高い測定再現性を得ることが出来た。

図6 UH4150形による透過スペクトルの測定結果
(5回再設置の重ね書き)

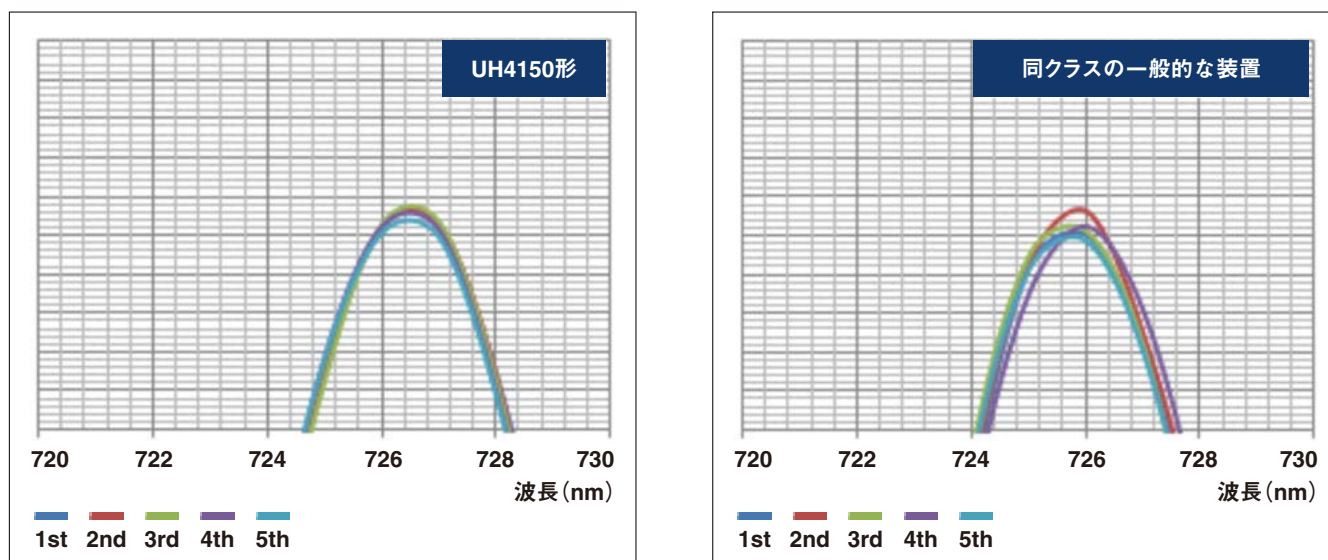


図7 UH4150と一般的な同クラス分光光度計との再現性データの比較

表1 測定再現性の比較(5回の設置再現性)

波長 (nm)	UH4150形分光光度計	一般的な同クラス分光光度計
1,000	0.06%	0.07%
950	0.05%	0.07%
900	0.06%	0.50%
850	0.08%	0.12%
800	0.06%	0.07%
750	0.08%	0.18%
700	0.44%	0.89%
400	0.19%	0.24%

[4858]

1. 第26回 バイオメディカル分析科学シンポジウム(2013/8/2~3 東京都)

石川 昌子(日立ハイテクノロジーズ)他: 糖タンパク質 α -結合型糖鎖のHPLCポストカラム分析

2. Microscopy & Microanalysis 2013 (2013/8/4~8 米国)

矢口 紀恵(日立ハイテクノロジーズ)他: EELS analyses of gaseous atmosphere and heated specimen in an ETE

竹内 秀一(日立ハイテクノロジーズ)他: The latest frontiers of FE-SEM and its applications
: Low voltage STEM observation in the latest FE-SEM

久保 貢(日立ハイテクノロジーズ)他: Applications of 40-120kV analytical TEM for Nanoscience

松本 弘昭(日立ハイテクノロジーズ)他: In-situ SEM/TEM observation of platinum catalysts on carbon support in a gaseous atmosphere using a 300 kV CFE TEM/SEM

橋本 陽一郎(日立ハイテクノロジーズ)他: High contrast BSE Imaging under Ultra Low Voltage condition by FE-SEM with Energy Filtering

砂押 毅志(日立ハイテクノロジーズ)他: Application of Low Energy STEM with the In-lens Cold FE-SEM

設楽 宗史(日立ハイテクノロジーズ)他: Applications of the hybrid ion milling method to neodymium magnets

玉置 央和(日立中央研究所)他: Development of a Contact-Potential-Type Phase Plate

3. Microscopy Conference 2013 (2013/8/25~30 ドイツ)

佐藤 博文(日立ハイテクノロジーズ)他: The latest innovation on FE-SEM and its applications

笹島 正弘(日立ハイテクノロジーズ)他: Low voltage STEM observation in the latest FE-SEM

橋本 陽一郎(日立ハイテクノロジーズ)他: High contrast Imaging of surface morphology and composition by using Energy-Filtered BSE

4. Korean Society of Food Science and Technology 2013(2013/8/29 韓国)

渡邊 正樹(日立ハイテクノロジーズ): Amino Acid Analysis for Foodstuffs,
Nutritional Supplements and Pharmaceuticals

【Summary】 Amino acid analysis has played an important role for research, product development and quality control in those fields, and the emerging growth of biopharmaceuticals, such as recombinant proteins and monoclonal antibodies, has expanded the application field of those techniques in recent years. In this field, amino acid analysis can be used for determine the proportions of amino acids in a protein. This information confirms the identity of the protein and can detect modifications. Another important application is the analysis of mammalian cell culture. Determination and control of

critical nutrient in cell culture is important to optimize protein manufacturing process. Amino acids have a weak absorption of ultraviolet radiation, so that selective labeling techniques have developed for those analyses. Post-column derivatization techniques having a significant advantage for constructing automated, reproducible methods have been widely used in those fields. In this presentation, representative solutions using Hitachi HPLC post-column derivatization technologies for analysis of amino acids and other nutrition will be introduced.

5. 第24回 電顕サマースクール2013 (2013/8/30~31 滋賀県)

森川 晃成(日立ハイテクノロジーズ)他: FIB-SEMの生物試料への応用

許斐 麻美(日立ハイテクノロジーズ)他: 走査電子顕微鏡の原理と応用/生物試料のためのSEM試料作製法

6. 第29回 分析電子顕微鏡討論会 (2013/9/3~4 千葉県)

矢口 紀恵(日立ハイテクノロジーズ)他: ナノ材料解析のための多機能in situ TEM技術

土谷 美樹(日立ハイテクノロジーズ)他: Cryo-FIBによる含水試料の試料作製

7. EMAG 2013 (2013/9/3~6 英国)

生頼 義久(日立ハイテクノロジーズ)他: Application of Low Energy STEM with the In-lens Cold FE-SEM

8. 英国王立化学会東京国際コンファレンス2013(RSC-TIC2013) (2013/9/5~6 千葉県)

森川 晃成(日立ハイテクノロジーズ)他: Structural analysis of NdFeB magnet using an air protection system

佐藤 岳志(日立ハイテクノロジーズ)他: In situ SEM/STEM simultaneous observation of platinum catalysts in gas atmosphere using a 300kV Cold FE TEM

9. 東京国際コンファレンス (2013/9/5 千葉県)

片山 裕美子(日立ハイテクノロジーズ)他: Elemental Analysis of Lithium-ion Battery by the Atomic Absorption Method

10. 第26回 九州電子顕微鏡技術者研究会 (2013/9/7 福岡県)

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微小甲殻類の解剖とSEM観察

11. 日本分析化学会 第62年会 (2013/9/10~12 大阪府)

米谷 明(日立ハイテクノロジーズ)他: 電気加熱原子吸光法におけるツインインジェクションキュベット効果

坂元 秀之(日立ハイテクノロジーズ)他: 銅電解工程処理排水中のセレンの形態分析における分析手法の比較

12. International Symposium on Morphological Sciences 2013 (2013/9/10~13 新潟県)

大南 祐介(日立ハイテクノロジーズ)他: Observation of wet biological samples using a novel atmospheric scanning electron microscope

13. SCAN TECH2013 (2013/9/13 東京都)

多持 隆一郎(日立ハイテクノロジーズ)他: チャージアップのメカニズムと対処法

14. 第45回 日本臨床分子形態学会 (2013/9/13~14 福岡県)

中澤 英子(日立ハイテクノロジーズ)他: イオン液体の電子顕微鏡応用

15. 2013 JSAP-MRS joint symposia (2013/9/16~20 京都府)

今野 充(日立ハイテクノロジーズ)他: Three-dimensional Structure Analysis of Field Effect Transistors and Dynamic Observation of Catalysts in a Gaseous Atmosphere by Electron Microscopy

16. 第21回 日環協・環境セミナー全国大会 in Kyushu (2013/9/26~27 鹿児島県)

山本 和子(日立ハイテクノロジーズ)他: キレート固相抽出 一原子吸光法による銅精錬工程排水中セレンの形態分析

17. The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (2013/9/29~10/4 宮崎県)

佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他: Dislocation analysis of 4H-SiC using KOH low temperature etching

**18. 日本顕微鏡学会関西支部 生理研研究会
「電子顕微鏡機能イメージングの医学・生物学への応用」(2013/10/24~25 愛知県)**

大南 祐介(日立ハイテクノロジーズ)他: 卓上型大気圧走査型電子顕微鏡を用いた生体試料の観察

19. 日本熱測定学会 第49回熱測定討論会 (2013/10/31~11/2 千葉県)

西山 佳利(日立ハイテックスサイエンス)他: 光学観察が可能なTG/DTA装置の開発とその効果

西山 佳利(日立ハイテックスサイエンス)他: 光学観察が可能なTG/DTA装置による測定中試料の実際

柴田 健一(日立ハイテックスサイエンス)他: 高分子試料の熱分解特性に対する紫外線照射の影響

20. 第六回 新電極シンポジウム (2013/11/11~12 長野県)

佐藤 岳志(日立ハイテクノロジーズ)他: 空気雰囲気下でのPt/C触媒の高加速SEM/STEM同時その場観察

[4860]

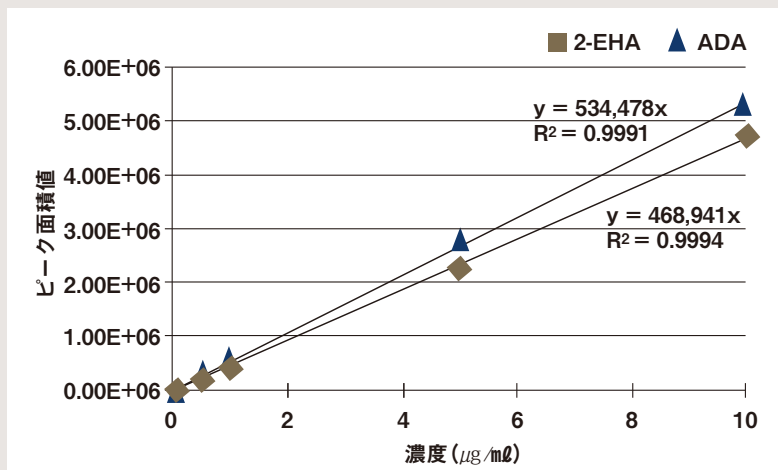
21. 第53回 日本労働衛生工学会(2013/11/13～15 神奈川県)

蛭田 多美(日立ハイテクサイエンス)他：2-エチルヘキサン酸およびアジピン酸の測定・分析方法の検討

【要旨】 2-エチルヘキサン酸(2-EHA)およびアジピン酸(ADA)は、国内における個人ばく露濃度測定法は確立されていない。そこで、高

感度かつ高精度な分析法の検討を行った。

高精度・高感度化を図るため、ADAM試薬による誘導体化を行なった。両物質とも検量線は0.05～10 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が得られた。気中濃度定量下限は2-EHAが0.0005 mg/m^3 、ADAは0.0003 mg/m^3 であった。捕集剤の破過は確認されなかった。脱着率、添加回収試験はいずれも90%以上であり、7日間までの保存が可能である。以上の結果より、2-EHAおよびADAをTLV-TWA (5 mg/m^3) の1/1,000-2倍相当の範囲を良好に分析できることを確認した。

図 検量線(0-10 $\mu\text{g/mL}$)

22. 第33回 ナノスティングシンポジウム (2013/11/13～15 大阪府)

佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他：Dislocation analysis of 4H-SiC using KOH low temperature etching

23. 平成25年度 電気学会東京支部茨城支所研究発表会 (2013/11/24 茨城県)

因幡 和久(日立ハイテクノロジーズ)他：平衡型CW回路の採用による高圧電源の高安定化

24. 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (2013/12/2～6 米国)

上村 理(日立中研)他：SEM-based diffraction Microscopy

25. SiC及び関連半導体研究 第22回講演会 (2013/12/9～10 埼玉県)

佐藤 高広(日立ハイテクノロジーズ)他：KOH低温エッチングを用いた4H-SiCの転位評価

【要旨】 SiC単結晶基板中の転位評価には、溶融KOHエッチングで作製したエッチピットを光学顕微鏡で観察する方法が用いられる。本手法は、ウェハー表面近傍の転位を失うなど、正確に転位を評価するには、いくつかの課題がある。本報告では、転位の特性を正確に評価するための新しい試料前処理法及び解析手法を提案する。

図1に、典型的なピットのSEM像を示す。図1(a)は貫通らせん転位(TSD), (b)は貫通刃状転位(TED), (c)は基底面転位(BPD)の形状と類似している。図2(a) (b) (c)は、図2(a) (b) (c)のエッチピットの断面STEM像である。

図2の各像において、転位線が明瞭に観察されている。低温短時間のKOHエッチングによりサイズを抑制して作製したエッチピットは、微細で極浅化し、転位芯位置の特定は、表面形態の観察が可能な低加速電圧SEMを用いて正確にできた。FIBマイクロサンプリング®法を用いて、転位芯を失わずにSTEM観察試料を作製できた。STEMは、500 nmの厚膜試料の観察が可能で、転位の評価に有効なツールであった。以上の結果、KOH低温溶融エッチングとSEM, FIB, STEMを組み合わせた新しい解析手法は、SiCの転位評価に有効であることを確認した。

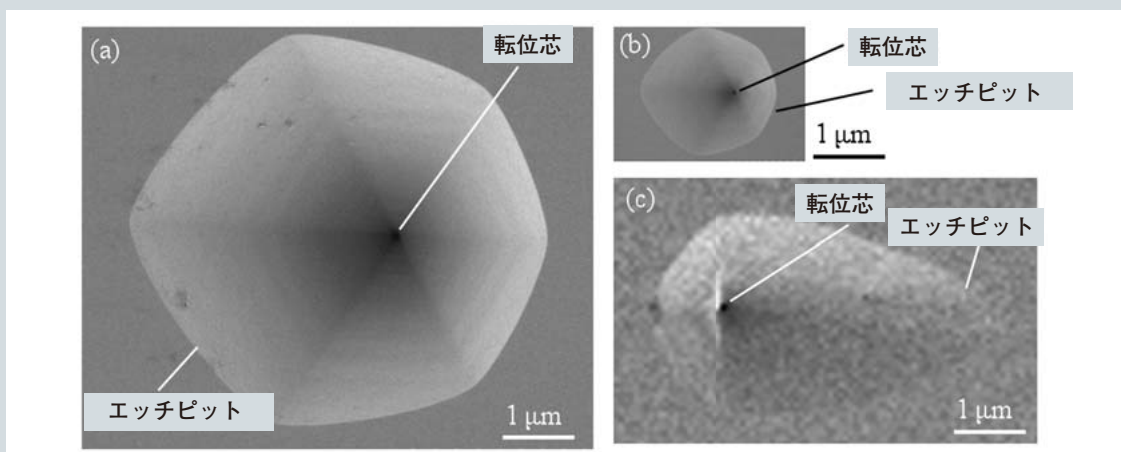


図1 KOH低温エッチングしたエッチピットの低加速電圧SEM像(装置SU8200, 加速電圧; 500 V, 試料前処理法: KOH低温エッチング)

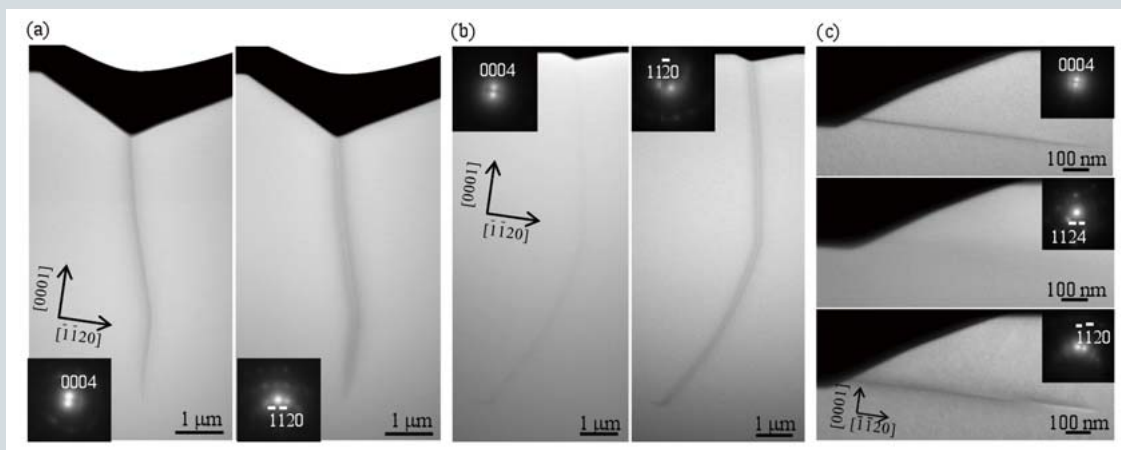


図2 図1 (a) (b) (c) で示したエッチピットの断面STEM像

26. 日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用第132委員会 第208回研究会 (2013/12/13 東京都)

平山 陽一(日立ハイテクノロジーズ)他: 自動収差補正機能を搭載した走査透過型電子顕微鏡HD-2700開発

27. 日本顕微鏡学会北海道支部講演会 (2013/12/14 北海道)

檀 紫(日立ハイテクノロジーズ)他: SEMによる生物切片の高解像度観察

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

題目	作業環境空気中のコバルト分析（電気加熱法） Analysis of Co in Working Environment Air (Electrothermal Method)	シート No	AA130009
機種	ZA3000形日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer ZA3000 Series	発行日	2013年9月
要約	コバルトはリチウムイオン電池の電極や磁性材料，超硬工具などに使用されている金属です。平成24年9月20日付の改正労働安全衛生法施行令に，コバルト及びその無機化合物が新たに特定化学物質第2類に加まりました。作業環境の管理濃度はコバルトとして 0.02 mg/m ³ （検液中 20 μg/L），ろ過捕集方法で採取したのち原子吸光分析法での測定が設定されています。ZA3000シリーズは安定したベースラインが得られるため，管理濃度の1/10以下のコバルトも正しく測定できます。		

題目	ホットケーキミックス中のアルミニウム分析（フレイム法） Analysis of Al in Pancake Mix (Flame Method)	シート No	AA130011
機種	ZA3000形日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer ZA3000 Series	発行日	2013年9月
要約	小児がホットケーキミックスで作った菓子やパンなどを多量に摂取すると，アルミニウムの摂取量が暫定耐容週間摂取量(2 mg/kg 体重/週，JECFA, 2011)を超過する恐れがあると報道されました。これは，膨張剤の成分としてミョウバンが使われていたことが要因です。厚生労働省は，関係業界にアルミニウムを含む食品添加物の使用量低減への取り組みを依頼するとともに，使用基準を設定することを検討することになりました。現在はアルミフリー製品が製造されており，市販のホットケーキミックスを測定したところ未検出でした。添加回収試験結果も良好です。		

題目	豆乳飲料中の銅分析（電気加熱法） Analysis of Cu in Soymilk Drink (Electrothermal Method)	シート No	AA130015
機種	ZA3000形日立偏光ゼーマン原子吸光光度計 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer ZA3000 Series	発行日	2013年11月
要約	糖類やたんぱく質を含む試料は，乾燥時に泡立ちが生じ突沸が起き易く再現性が低下するため正確な測定が難しいことが知られています。ZA3000シリーズのツインインジェクション機能を用いることで，糖類やたんぱく質を含む試料において泡立ちを軽減でき再現性の良い測定が可能です。ここでは「豆乳飲料」を純水で100倍希釈して測定しました。添加回収試験の結果も 102% と良好で「豆乳飲料」中の銅を希釈のみで精確に測定できます。大豆は豆類の中でも銅の多い食品で，日本食品標準成分表では豆乳類には 100 g 中 0.07 - 0.12 mg の銅が含まれていると記載されています。		

題目	水質中のシアン化物イオン，塩化シアンの測定例 Analysis of Cyanide ion and Cyanogen Chloride in Water Samples	シート No	AS/LC-026
機種	日立高速液体クロマトグラフ Chromaster High Performance Liquid Chromatograph Chromaster	発行日	2013年9月
要約	「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年厚生労働省告示第261号)」では，水質中のシアン化物イオンおよび塩化シアンの測定にはイオンクロマトグラフィーポストカラム法を用いる事が定められています。分析法は，シアン化物イオンと塩化シアンをそれぞれ定量した後，両者を合計してシアン濃度を算出します。基準値はシアンの量として，0.01 mg/L 以下と定められています。また測定精度は「基準値の1/10(0.001 mg/L)を変動係数10 % 以内で測定すること」と定められています。この試験法に準拠して，日立高速液体クロマトグラフChromaster で測定した例を紹介しします。標準試料に加え，水道水や超純水に添加した測定例も示します。		

ここで紹介するアプリケーションデータの詳細をご希望の場合は下記のアドレスよりお申込みいただき、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/>

[4863]

題目	UHPLCによるBSA消化物の高速高分離分析 High Resolution Analysis of Tryptic Digests of Bovine Serum Albumin by UHPLC	シート No	AS/LC-031
機種	超高速液体クロマトグラ ChromasterUltra Rs Ultra High Performance Liquid Chromatograph ChromasterUltra Rs	発行日	2013年11月
要約	ペプチドマップ法は、タンパク質を酵素で消化して生じたペプチド断片をLCなどで分離し、そのクロマトパターンを比較することで、構成しているアミノ酸の変化を確認する分析法です。最近ではバイオ医薬品の品質評価にも応用されています。多くのペプチドピークが出現するため、高分離であり、かつピークの保持時間や面積値の再現性が良好であることが非常に重要な要素となります。ここでは、日立超高速液体クロマトグラフChromasterUltra Rsで測定した高分離、高速分析結果について紹介します。モデルサンプルとしてBSA消化物を用い、HPLC用カラムとUHPLC用高分離カラムを使用して分離し、ピークキャパシティ(Peak capacity)を比較しました。		

題目	分光蛍光光度計による食品分野への応用測定 The Applied Measurement for Food Field by Fluorescence Spectrophotometer	シート No	FL-52
機種	F-7000形分光蛍光光度計 Fluorescence spectrophotometer F-7000	発行日	2013年9月
要約	F-7000形分光蛍光光度計は、クラス最高レベルのスキャンスピード(60,000 nm/min)と高速スキャンに対応したレスポンス処理の自動設定、迅速な励起波長切り替えなど3次元蛍光スペクトル測定の高スループット化技術が組み込まれています。例えば、一般的な測定条件(励起波長範囲200~600 nm、蛍光波長範囲200~700 nm、波長間隔5 nm、スキャンスピード60,000 nm/min)における測定時間は約3分です。また、S/N 800 : RMSと高感度で、6桁以上のダイナミックレンジを有しています。更に、豊富な付属装置をラインナップしており、工業材料、ライフサイエンス、バイオテクノロジー、環境などの幅広い分野で研究・開発・品質管理などに用いられています。今回は、高速スキャンスピードを活かして取得した3次元スペクトルを用い、食品分野へ応用した測定例を紹介します。3次元蛍光スペクトルは、励起波長・蛍光波長・蛍光強度を等高線図で表示します。現在、食品などの分野において、試料特有の蛍光特性(蛍光指紋)を有する膨大な3次元データは農作物の産地判別 ¹⁾ 、そば粉と小麦粉の混合割合の推定 ²⁾ 、穀粉の種類・等級の判別 ³⁾ 、カビ毒の推定 ³⁾ などの数値解析に応用されています。将来的に、農作物や食品、食品原材料の品質管理の一環として、本法を用いた良否判別が期待できます。ここでは、蛍光指紋を用いた食品分析への応用測定例として、ウコン(ターメリック)の混合割合の推定、多検体試料を効率良く測定するためのマイクロプレートリーダー付L-アラニンの純度試験(類縁物質)の測定例を紹介します。		

題目	UH4150形UV-VIS-NIR分光光度計による金ナノロッドの平均アスペクト比算出例の紹介 Determination of Average Aspect ratio of Gold Nanorods(GNRs) using UH4150 UV-VIS-NIR Spectrophotometer	シート No	UV130002
機種	UH4150形紫外可視近赤外分光光度計 UV-Visible-NIR Spectrophotometer UH4150	発行日	2013年9月
要約	金ナノロッドは棒状の金ナノ粒子です。ロッドの形状(縦横比)により、特異的な光吸収特性が生じることから、DNAなどのプローブ粒子や光メモリー素材への応用開発がなされています。通常、金ナノロッドの縦横比は、透過電子顕微鏡(TEM)にて画像計測しますが、長軸に由来する約 900 nm 付近の表面プラズモンバンドのピーク位置を計測することでロッドの縦横比を簡易算出することができます ¹⁾ 。(通常金ナノ粒子が 520 nm 付近に一つの表面プラズモンバンドを有することに対し、金ナノロッドは、短軸方向と長軸方向の表面プラズモン振動に由来する二つのバンドを有しています。短軸方向は、520 nm 付近、長軸方向は 900 nm 付近に吸収があります。)このピーク位置は、金ナノロッドの縦横比(アスペクト比)Rより、式1の関係式から導かれます。アスペクト比Rについて解くと式2が導かれます。今回は、UH4150形分光光度計にて金ナノロッドの吸収スペクトルからアスペクト比を算出し、TEM画像を用いた画像計測結果と比較しました。		

[4864]

題目	イオン液体を用いた柔組織のSEM観察 Ionic liquid preparation for SEM observation of the plant parenchyma	シート No	SEM150
機種	走査電子顕微鏡 SU3500, S-3400N Scanning Electron Microscope SU3500 , Scanning Electron Microscope S-3400N	発行日	2014年1月
要約	SEMの導電性付与材として活用されているイオン液体(常温溶融塩)は、蒸気圧がほとんどゼロであることから、真空中での乾燥による含水試料の形態破壊を防止する効果が期待できます。今回、海藻や植物の茎といった含水柔組織の断面形態にイオン液体を適用しました。その結果、高真空中でも形態を保持した状態で、各組織を観察することができましたので紹介します。		

題目	SU8200シリーズの特長と応用 The feature of SU8000 series and its application	シート No	SEM151
機種	SU8220形／SU8230形／SU8240形走査電子顕微鏡 Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8200 Series	発行日	2014年2月
要約	セミインレンズ方式の対物レンズを備えたSU8220形、SU8230形、SU8240形(以下、SU8200シリーズ)走査電子顕微鏡では、電子銃や信号検出系の高性能化が図られ、低加速電圧での超高分解能観察や各種分析が可能になりました。今回は、SU8200シリーズの主な特長と応用例を紹介します。		

題目	HF-3300を用いたPt/C触媒試料のSEM/STEM同時その場観察 In-situ SEM/TEM observation of platinum catalysts on carbon support in a gaseous atmosphere using a 300 kV CFE TEM/SEM	シート No	TEM142
機種	電界放出形透過電子顕微鏡HF-3300 Field Emission Transmission Electron Microscope HF-3300	発行日	2014年2月
要約	燃料電池触媒の劣化メカニズムを解析するためには、実動作条件に近い環境における触媒の三次元的な構造変化を観察することが重要です。このようなニーズに対応するため、電界放出形透過電子顕微鏡HF-3300の差動排気を強化し、ガス雰囲気下でのSEM像とSTEM像の同時その場観察を実現しました。それにより、電極触媒の表面と内部の構造変化をリアルタイムに観察することが可能となりました。		

日立電子顕微鏡用イオン液体 HILEM® IL1000

日立電子顕微鏡用イオン液体 HILEM® IL1000は、常温で液体状態を保つ塩です。

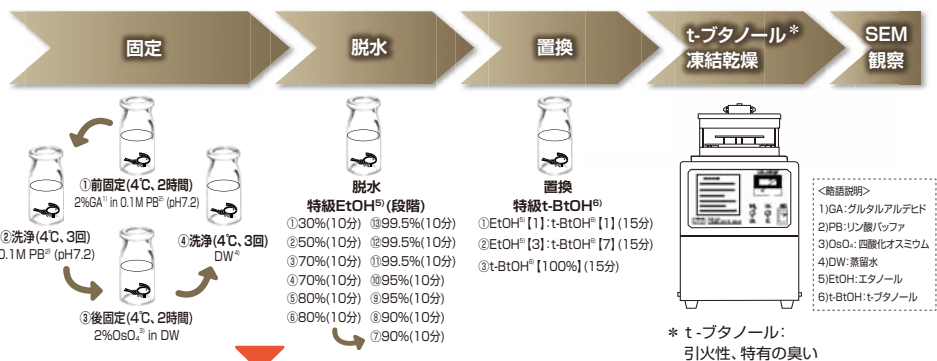
蒸気圧がほとんどゼロであることから、真空中においても蒸発することがなく、またイオン導電性を有することから、電子顕微鏡の試料前処理に活用することができます。

主な特長

- (1) 分導電性付与剤、チャージアップ軽減剤として、絶縁物の観察に有効です。
- (2) 凹凸の激しい試料にも廻り込みます。
- (3) 真空中での水分蒸発による形態の収縮や変形を防げます。
- (4) 生物組織の固定・脱水・乾燥などの試料作製過程を短縮できます。
- (5) 生体関連物質コリンの分子形状を模倣した構造により、安全性、取扱いやすさを重視しています。



* ラベルはイメージです。



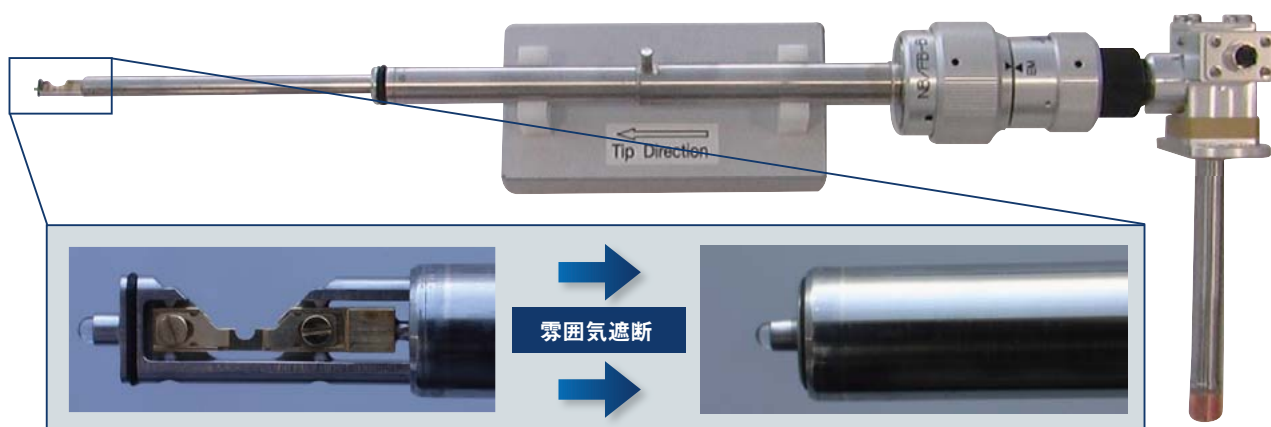
● HILEM®は、株式会社日立ハイテクノロジーズの日本登録商標です。

雰囲気気遮断冷却ホルダー

材料分野において試料を加工・観察する上で電子線の影響による試料の温度上昇は懸念される課題です。また、試料によっては、大気中の水分との反応を嫌うものもあります。こうした課題に対応して、雰囲気気遮断機構を備えた試料冷却ホルダーを開発しました。

主な特長

- (1) 試料に熱ダメージを与えることなく冷却しながら加工できます。
試料は、ホルダーに備えたデューワー内部の液体窒素からの熱伝導により約 -140°C 以下まで冷却可能です。また、付属の温度調整ユニットにより試料温度を調整することも可能です(冷却限界温度から -90°C まで)。
- (2) 加工後試料の載せ替えをすることなく装置間搬送が可能です。
- (3) 搬送時、試料を大気暴露することなく搬送できます。
- (4) 試料の形態によりマイクロサンプル用(メッシュ用)／バルクサンプル用の2種類があり、メッシュ用はアダプタの付け替えにより、すべての日立製FIB/(S)TEMに共用可能です。



雰囲気気遮断冷却メッシュホルダー BCN外観図

蛍光X線分析装置 EA1000VX/AIII



RoHS指令に代表される環境規制物質管理の専用機であり、検査時間の大幅な短縮、操作性向上による検査コスト削減をめざして開発されました。

主な特長

- (1) 独自の高計数率シリコンドリフト半導体検出器 Vortex の採用 (VX のみ)、電気系制御の高速化・同時処理、機械駆動系のスムーズな連携などにより、オーバーヘッドも含めたトータルの測定時間を当社従来機に比較して1/10と大幅に短縮しました (VX のみ)。(AIII は1/3となります。)
- (2) 測定サンプルの材料を自動で判定する機能、軽快な扉開閉機構により、オペレータの作業負担を軽減しました。
- (3) 強化された解析・管理ソフトウェアにより、複数台装置のデータ集中管理やトレンド管理、結果の一覧出力などが容易に行えます。

コロナマルチマイクロプレートリーダー MTP-900Labシリーズ

フィルタ方式とモジュール方式を組み合わせバイオ、創薬、環境、食品分野などにおける、より多くのアプリケーションと複数ユーザによる共用時の使い勝手が向上しました。

主な特長

- (1) 吸光、蛍光、時間分解蛍光、発光から機能を自由に選択でき、オプションの高感度フィルタを装着する事で蛍光、発光においてより高感度測定を実現しました。
- (2) 脱着式フィルタディスクの採用により最大38枚の干渉フィルタが登録でき、多項目に合わせた切り替えが可能になりました。
- (3) メンテナンス性が向上し唯一の国内メーカーとしてユーザーニーズにお応えしました。

詳細は、コロナ電気㈱のホームページ
<http://www.corona-el.co.jp/>をご覧ください。



お客様の分析をサポートする日立ハイテク会員制サイト「S.I.navi (エスアイナビ)」

「S.I.navi」は、日立ハイテク取り扱い分析機器に関する会員制サイトです。
お客様の知りたいこと、日々の業務に役立つ情報を
「S.I.navi」がサポートします。

このような方にお勧めです！

- 分析機器をお使いの方
- 分析機器のご購入を検討される方
- 分析でお困りの方

S.I.naviの主な内容

製品情報

以下のようなコンテンツが閲覧可能です。

- ・製品の特長や仕様
- ・カタログ (PDF)
- ・価格表

ご使用製品登録者限定情報

- ・取扱説明書 (PDF)
- ・メンテナンス/トラブル解決情報

アプリケーションデータ

- 「約4,500件」のデータを掲載。
- 2つの検索方法から、ご活用ください。
- ・フリーワード検索
- ・一覧からプルダウンでの絞り込み

展示会・セミナー

申し込みはボタン1クリックで完了
します。

更新情報は、
メールマガジン (2回/月)
でもご案内しています。



注目！

もっと知りたい！活用したい！

弊社主要製品をさらにご活用いただく
ための情報を集めました。

テクニカルサポート情報

- ・技術解説
製品の原理や使い方のコツ
- ・バージョンアップ情報
装置で使用しているソフトのアップグレード
に関するご紹介

New!

部品/消耗品

消耗品、定期交換部品の情報です。
サイト内で注文も可能です。
*サイト内でのご注文には、会員登録以外に
別途契約が必要です。
*販売中止製品の部品の閲覧には、ご使用
製品のご登録が必要です。

日立電子顕微鏡 (SEM/TEM) をご登録いただくと、ユーザー様限定「Semevolution (セメボリューション)」のコンテンツ閲覧が可能になります！

S.I.naviのご入会

ご入会は無料です。お申し込みは、下記にて承っております。

エスアイナビ

検索

<https://members.hht-net.com/sinavi/>

プライバシーポリシー: お客様の個人情報の取り扱いについては、下記でご説明しております。
<https://members.hht-net.com/public/privacy.html>

株式会社日立ハイテクノロジーズ

本社 (サポートセンタ) 東京 (03) 3504-7211 中部支店 名古屋 (050) 3139-4565
北海道支店 札幌 (050) 3139-4994 関西支店 大阪 (050) 3139-4876
東北支店 仙台 (050) 3139-4985 九州支店 福岡 (050) 3139-4151

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)

〈編集後記〉

2013年9月7日、国際オリンピック委員会は、2020年のオリンピック・パラリンピックの開催を東京に決定しました。決定までには、多くの人々がプレゼンテーション、ロビー活動をされました。特に、これまで日本人には苦手であったプレゼンテーションが世界から絶賛されたことは、日本もグローバル化の精神が浸透している証であると実感しました。また、6月22日には、富士山がユネスコの世界文化遺産に登録されました。当初、「三保松原」は富士山からの距離が遠いなどの理由から、世界文化遺産の登録から除外されていましたが、ここでも粘り強いプレゼンテーションにより、最終的には「三保松原」を含む25構成資産が世界文化遺産として登録されました。2013年は、日本の「おもてなし」の精神と、自然が作り出した日本の美しい景観を世界中に示すことができ、日本人として誇りの持てる一年でした。

一方、台風による被害が甚大な年で、これまで

に経験したことのない強風と大雨により、各地で土砂災害、浸水などが発生し、自然の怖さを実感した年でもありました。「自然災害は、忘れたころにやってくる」と言われていますが、2011年の大震災、2013年の台風による被害の経験を生かし、世界中にその備えと対応を発信していくことも日本の重要な役目であると思います。

2014年は、午年です。日本を含めた世界中の人々が飛躍できることを祈念いたします。また本誌も引き続き、新しい前処理技術、分析手法を掲載する所存ですので、忌憚のないご意見、ご要望など頂ければ幸いです。

■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、
株式会社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。

○株式会社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 (050) 3139-4298 FAX (03) 3504-7756

○株式会社日立ハイテクノロジーズ

アプリケーション開発部

〒312-8504 茨城県ひたちなか市市毛882番地
電話 (029) 276-8080 (代)

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS March, 2014 VOL. 57 No. 1

発行日 2014年3月17日
編集人 多持隆一郎
発行人 榊 義人
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 (050) 3139-4298 (ダイヤルイン)
印刷 株式会社日立ドキュメントソリューションズ