

新しいことにチャレンジしてみよう！（先端技術への APIMS の応用）

## Challenge to the new things! (Applications of APIMS for advanced technologies)

溝上 員章

Kazuaki MIZOKAMI

株式会社日本エイピーアイ

〒192-0012 東京都八王子市左入町 200-5

TEL 042-692-3325

E-mail: mizokami@apinet.co.jp

### 1. はじめに

数年前から、休日を利用して長野の高原で野菜の栽培にチャレンジしている。九州の田舎育ちだが畑仕事は初めてで、地元の農家の方に聞きながら野菜作りを始めた。半導体の製造装置や分析装置の開発を 30 年近く行ってきて、農業は全くの素人で、しかも野菜はスーパーに買いに行くことはあるが、作ることには関心がなかった。ところが野菜作りを始めてみると、知らないことだらけで今まで大学や会社で経験し学んだ技術がとても狭い範囲に限られていることを思い知らされた。

### 2. 高原野菜の栽培

長野の高原(標高 1000 m)での栽培は、気候が違うため霜により最初の植え付けでは、購入した高価な苗が全滅した。地元の農家の話では、高原は霜があり 5 月下旬以降に植えつけるか、霜対策のビニールトンネル等が必要であることが分かった。翌年からは色々アドバイスを受けて、基本的には苗の頃だけ雑草を取る程度で、あとはほったらかしの有機農法で、甘い野菜が採れるようになった。



写真 1



写真 2

高原野菜は、スーパーで買う野菜に比べとても甘いことに驚かされた。これは、平地栽培に比べ、高原は寒暖の差が大きく、甘みが増すのだそうだ。さらに、採れたて新鮮で完熟にして収穫するためさらにおいしく感じるのではないかと思われる。

ところが、長野の高原野菜づくりに慣れたころ、福島の原発事故が起り煙の放射能が

高くなった。簡易放射線測定器(AIR COUNTER S エステー)を買って調べると横浜も長野も土壤の表面の放射線量は高い値を示していた。この年収穫した根菜類は、数  $\mu$  Sv/h 程度(検出限界 0.05  $\mu$  Sv/h)と明らかに高い値を示した。

### 3. 水耕栽培法

家族から安全な野菜が食べたいという希望もあり、長野の高原の畑はしばらく諦めて、横浜の自宅のベランダ菜園で水耕栽培を始めた。

水耕栽培は、土を使わずに野菜を育てるもので、レタスやサンチェ等の葉物野菜を主に育ててみた。種から育てて 1か月程度で収穫できるようになり、外側の葉から収穫すれば 2か月程楽しむことが出来た。

水耕栽培のポイントは、根から養分を取りやすくする工夫の他に、水耕栽培の溶液中の酸素濃度を高くすると成長が速くなるようだが、今回はシンプルに溶液に浸すだけにした。



写真 3



写真 4

栽培方法は、ヤシガラとパーミキュライトを混合した吸水性の高い苗床(10 cm × 10 cm)をプラスチックのトレイに並べ、水耕栽培用のハイポニカ溶液を 1000 倍に薄めて使用した。



写真 5



写真 6

実は、高崎の日本原子力研究開発機構に APIMS を納品した際に、松橋信平先生の開発したポジトロンイメージング装置を見学したことがあり、長野も横浜も畑の野菜は放射性物質を取り込んでいると気づいたためであった。

松橋先生の開発した装置の概要を図1に紹介する。ポジトロンイメージング装置は、生きた植物内での物質の移行や分布を非破壊でかつ経時的に計測するための新しい計測装置で、様々なポジトロン放出核種で標識した化合物を用いることにより、目的とする植物機能の変化を物質の流れの変化として捕らえるために利用されている。分かりやすいデータとしては、東京大学の中西友子先生が報告された大豆における<sup>32</sup>Pリン酸の吸収のイメージングデータがある。これを見ると数時間で放射性物質が植物に取り込まれていく様子がわかる。

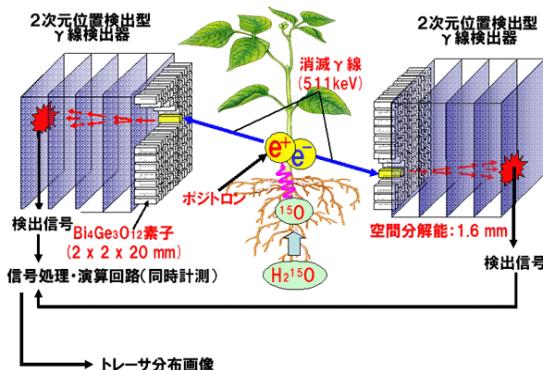


図1

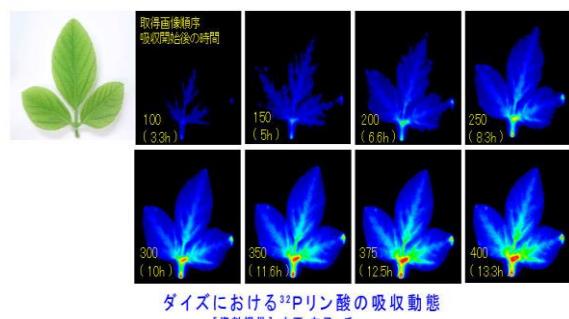


図2

#### 4. 簡易放射線検出器の構造

私は何でも分解したくなる性分で、土壤の放射能を測定していた簡易放射線測定器がどのようにになっているか調べたくなった。分解してみると、意外とハイテクなものが入っていた。センサ部分は、金属のカバーで覆われており、分解したら、4セットのフォトダイオードで構成された検出器になっていた。

室内では、検出限界以下で、花壇を計ると数  $\mu\text{Sv/h}$  と高くなり雨水が集まるところは、さらに 10 倍くらい高くなかった。2 年ほど使用して際立って変な値を示さないので、個人的には満足している。

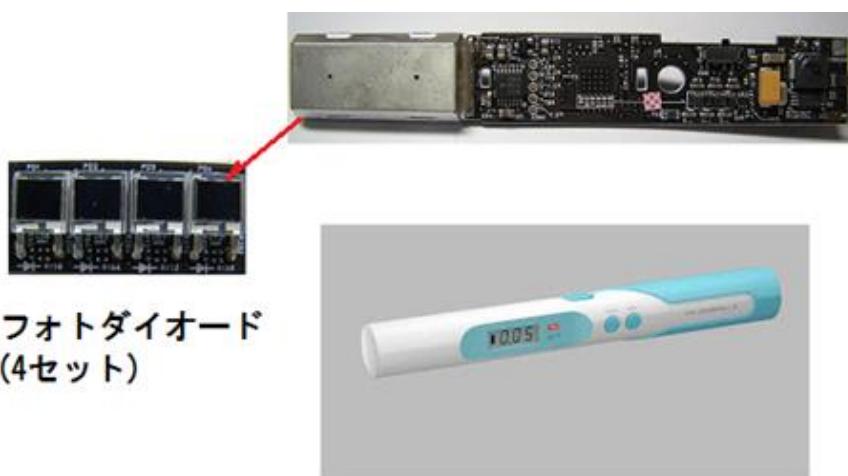


写真7

実は、学生時代、神戸商船大学原子動力学科(現在神戸大学海事科学部)の道嶋正美、三宅寛の放射線管理の研究室で、微弱放射線の測定と超高感度質量分析技術を学び、多少

の基礎知識があり、今回の福島の原発事故による放射能汚染を心配していた。

私の大学時代の実験装置は、微弱放射線のエネルギーを物質内に電子と正孔としてしばらく蓄えて、熱刺激(昇温加熱)により放出するエキゾ電子の研究であった。

大気圧のコロナ放電を利用したワイヤーチャンバー型で、チャンバー内面にエキゾ電子の放出面を作つて実験した。電子と正孔を蓄える材料としては  $\text{CaSO}_4$  を針状に成長させた結晶とアカダックという水溶性で導電性のカーボンを混合して作った。この材料に、放射線を当てて昇温加熱すると表面から電子と光が発生した。私の研究はこの電子を高感度に測定するものであったが、この時の経験は現在の研究にも大いに役立っている。先端研究では、微弱な電子の測定や微弱な光子の測定が多いからだ。

大学には舶用原子炉の研究の為、過酷な海洋での原子炉の動特性実験が可能な搖動試験設備や放射線による材料劣化を調べるための加速器・粒子線実験施設があった。

残念ながら、原子力船「むつ」の放射線漏れ事故で原子力船の研究は廃止され、日本の原子炉は揺れる恐れのない原子炉のみとなり、燃料棒がむき出しになるバーンアウトやメルトダウンの恐れはなくなったと判断され、この研究は行われなくなった。

当時、道嶋先生は、将来の原発事故を大変心配されており放射性物質による海洋汚染の研究のため、高感度  $\gamma$  線検出器(Ge)を用いて、海洋の堆積物の調査を行つていた。

図 3 は、大学付近の神戸港の  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  の濃度である。

河口付近の 100 pCi/g は、換算すると 3.7Bq/g(大学の近くでモナズ鉱を使う工場があり、工場排水が、神戸港東部の高橋川に排水されていた。)

この他に、1960 年代に高感度の放射線検出器の開発や超高真空技術を使った残留ガスの研究<sup>1)</sup>が行われ、超高真空中で Ar, Kr, Xe, Rn 等のガス成分の高感度測定が行われた。図 4 は、1971 年に報告されたマルチチャネルイオン計数方式極微量分析<sup>2)</sup>による Kr の同位体スペクトル。

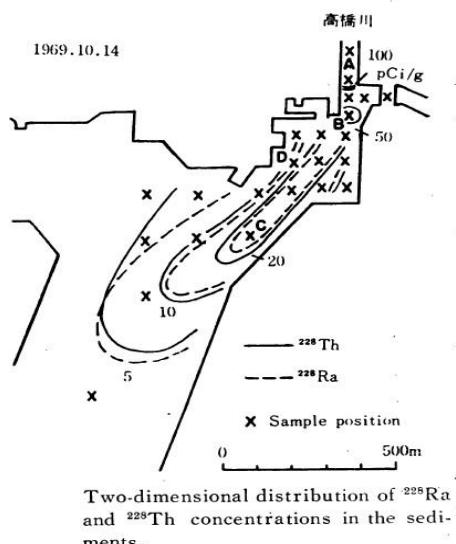
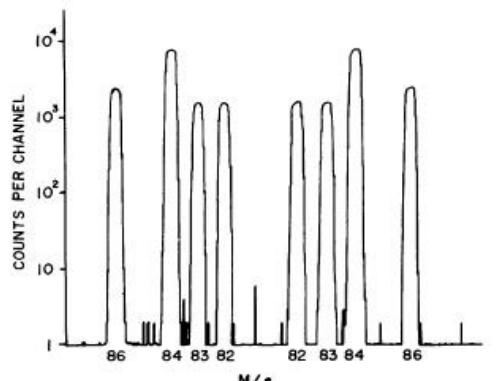


図 3

この高感度質量分析装置により、超高真空を使った高感度質量分析法が確立された。

この成果により、道嶋正美先生、三宅寛先生は、日本真空協会の第一回真空技術賞「極



Mass spectrum of krypton taken with single multi-channel scaling. Dwell time 0.9 seconds. Scanning speed 5 minutes per one scan. Krypton pressure  $1 \times 10^{-9}$  Torr.

図 4

低分圧測定への試み 1976 年」を受賞された。

しかし、1973 年に E.C.Horning による大気圧イオン化を利用した質量分析装置<sup>3)</sup>が開発されると、大気圧イオン化を利用した高感度質量分析の研究がおこなわれるようになります。ご縁があって私はこの新しいソフトイオン化(API)を生業としている。この技術は、国内でも日立中研の神原秀記氏が 1975 年頃からコロナ放電による質量分析装置の開発を始め、神原氏により基礎研究が 10 年間行われ、日立の APCI-MS<sup>4)5)</sup>の基礎が確立されました。その後 1985 年に日立中研の三井泰裕氏の指導により、日立東京エレクトロニクスの近藤弥太郎氏が半導体向の APIMS<sup>6)</sup>を商品化した。本装置は半導体産業の発展に寄与し日刊工業新聞の十大商品(1985)に選ばれた。現在、この装置は三宅寛先生の指導により高感度イオン源の開発を行うことが出来、弊社にて高純度ガス用途の APIMS として商品化を行っており、様々な分野の先端研究に利用されている。

私は、原子力の他に学部一年生から 4 年間、研究室の教授からマンツーマンで実験を指導してもらえるプロゼミという制度で物理学の西垣和先生の極低温研究室に通った。液体ヘリウム、液体水素、液体酸素、液体アルゴン、液体窒素の最先端の超高純度化の技術と極低温技術を学び、その後の仕事においても高純度ガスと極低温と先端研究を結び付けた研究装置の開発を得意としている。

毎年、夏のこの時期に神戸大海事科学部の極低温ゼミ合同(大学と企業)研究会を開き、学生の研究発表と研究室から育って行った卒業生の研究発表を行っており、特別講演として先端研究分野で活躍されている先生を招待している。

## 5. 「XMASS(カミオカンデの次世代検出器)」の紹介

第 20 回の研究会に特別講演をお願いした東京大学宇宙線研究所の山下雅樹先生の XMASS も宇宙から地球に降り注いでいると言われているダークマター(暗黒物質)の直接検出を目指している。検出器は極低温の液体キセノンで、宇宙線が通過すると発光するシンチレーション光を光電子増倍管で測定できるようになっている。

このキセノン中に不純物が含まれると微弱な光を検出できないので、キセノンは、多段の深冷分離により精留した高純度のキセノンを使って測定が行われている。

弊社は、XMASS のハイパー配管システムを開発し、不純物濃度を低減するシステムと APIMS を用いてキセノンの純度を測定する装置を納品して協力している。

XMASS 用の APIMS は、弊社で開発した超高感度 2 段イオン源を使って Xe 中の Kr を測定している。APIMS ではイオン分子反応によりイオン化を行うが、イオン化ポテンシャルの低い Xe ガス中では Xe よりイオン化ポテンシャルの高い Kr は測定できない。そこで、カラムで Kr を分離して Kr よりイオン化ポテンシャルの高い Ar ガス中に導入して測定



写真 8

している。図5に、Kr濃度10 ppbを添加したスペクトル、図6にガスクログラフィでKrのみを分離し、Krの同位体で最も大きなm/z 84をAPIMSで測定したデータを示す。

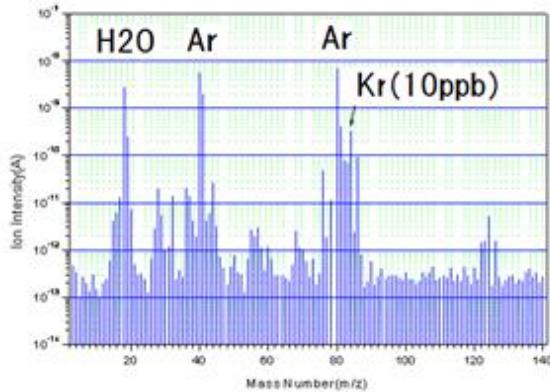


図5

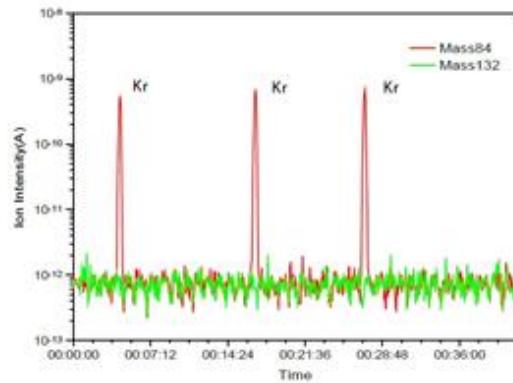


図6

この図からは少し分かりにくいが、Krの同位体m/z 82, 83, 84, 86が確認でき、同位体の中で最も高いピークを持つm/z 84のピークをKrのピークとして管理している。

また、APIMSはクラスターを形成し易くm/z 122, 123, 124, 126は、Ar·Kr<sup>+</sup>と思われる。APIMSの欠点として、水分濃度が高いとイオンを奪われ易く誤差を生じるため、不活性ガスの測定では、特殊ゲッターを用いて水分、酸素、窒素、ハイドロカーボン等を除去して測定している。このゲッター材も道嶋先生の研究室で学んだ技術で、現在弊社で高性能なガス用ゲッターを商品化している。

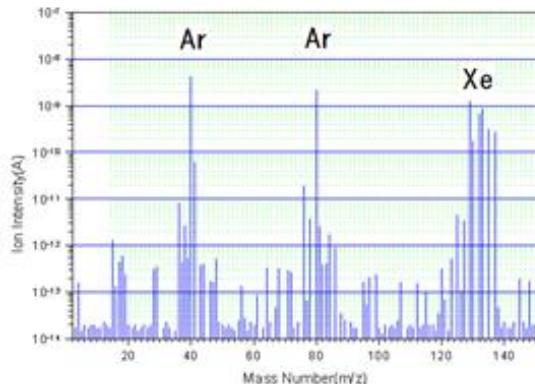


図7

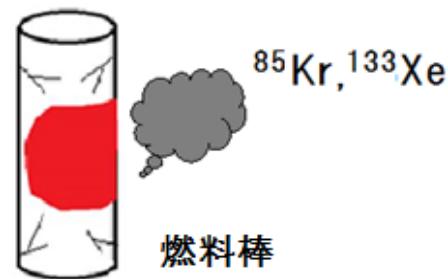


図8

APIMSを用いたXe、Krの測定は、燃料棒の破損等で漏れ出す放射性物質を質量分析装置で確認する手段として利用が出来ないかと検討している。高速増殖炉「もんじゅ」では、熱交換に金属ナトリウムが使用されるため原子炉の周りをArで封じており、燃料が破断するとXeが漏れ出してくる。多少の大気成分が含まれていても特殊ゲッターで除去することによりppt( $10^{-12}$ )レベルの極微量のXeの検出が可能である。大気の直接導入もできるため、今後、福島の原発の廃炉作業に利用できる有効な技術になることを望んでいる。

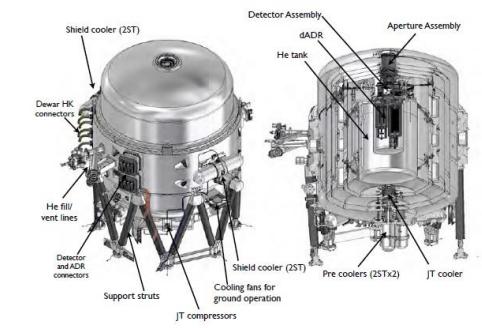
## 6. 「はやぶさ」の紹介

2003 年 5 月に打ち上げられ、幾多の困難を乗り越えて無事 2010 年 6 月 13 日に帰還した「はやぶさ」でも APIMS が使われている。カプセルを開けるためのキュレーション設備（惑星物質試料受け入れ設備）の高純度窒素ガス中の不純物を APIMS がリアルタイムでモニターして管理している。実際、「はやぶさ」が持ち帰った微粒子は、この設備で取出され、様々な研究者の手に渡り分析が行われた。

第 21 回の特別講演をお願いした大阪大学大学院理学研究科、宇宙地球学専攻、惑星物質学グループの谷篤史先生の研究室でも、土山明先生が、「はやぶさ」が惑星イトカラから持ち帰った 30~180 ミクロンの微粒子 48 個の各々をエネルギーの異なる 2 種類の SPring-8 放射光 X 線で撮影し、これまで不可能だったレゴリス内部の鉱物の特定し、鉱物の構成比やレゴリスの密度の算定に成功され、はやぶさのカプセル内の微粒子がイトカラのレゴリスに間違いないことが実証された。

## 7. 「ASTRO-H」 の紹介

第 22 回の特別講演をお願いした JAXA の宇宙科学研究所の満田和久先生の研究でも APIMS が使われている。ブラックホールの周辺や超新星爆発など高エネルギーの現象に満ちた極限宇宙の探査・高温プラズマに満たされた銀河団の観測を行い、宇宙の構造やその進化を探ることを目的として打ち上げられる ASTRO-H は、極低温 X 線分光検出器が用いられ、検出器の冷却用として図 9 のジュールトムソン冷凍機と二段式スターリングサイクル冷凍機<sup>7)</sup>を搭載する予定だ。この冷凍機では、ヘリウムガスの純度が冷凍機の寿命に影響するため、打ち上げ前にアウトガス低減と性能確認を APIMS で行っている。地上では冷凍機が故障したらメンテナンスを行うことも可能だが、宇宙に打ち上げてからでは、メンテナンスが出来ないためである。この故障の原因を調べるとヘリウムガス中の不純物濃度が増加し、不純物が固化して配管を詰まらせたりすることが予想されるためだそうだ。弊社では、今後衛星に搭載する部品の APIMS によるアウトガス測定に協力し、アウトガス発生が少なく長時間安定して運用できる技術を JAXA と開発していく予定である。



ASTRO-H 衛星に搭載する冷却システムの外観（左）と内部構造。冷凍機容器（Dewar）の外形は突起物を除いて直径 950mm、高さは取り付け足を含めて 1292mm、重量は 270 kg。



図 9

図 10

## 8. ガスバリア試験装置の紹介

電子ペーパー、太陽電池、有機 EL などの FPD の製品化のために、ガスバリア特性を向

上させた樹脂フィルムの開発が進んでいる。この検査に使う装置が、ガスバリア試験装置で、特に水分透過性試験のニーズが高まっている。

APIMS 分析技術として微量水分の測定法を

1991 年の Micro Contamination で発表し、半導体分野での測定技術<sup>8)</sup>となつた。

一般的な質量分析装置では水は、H<sub>2</sub>O として、m/z 18 で測定されるが、APIMS はクラスターを形成するため、m/z 18+19+37+46+55+…という水イオンに起因したスペクトルを加算して測定しており、現在でも微量水分測定の技術としては APIMS が最も高感度の測定技術である。

次に、現在弊社で開発しているガスバリアフィルムの試験装置に関して紹介する。

図 12 に示すように有機 EL などの FPD に使われるフィルムは、10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup> g/m<sup>2</sup>/day という微量な水分透過性能が求められている。この測定に使われるのが APIMS を検出器に使ったガスバリア試験装置である。APIMS は他の検出器に比べ、水分の検出下限が低く、しかも高速に測定が出来る為、有機 EL に使われるフィルムの測定には適しており、現在、(財)バリア研究会から日本の最新測定技術として ISO に提案されている。

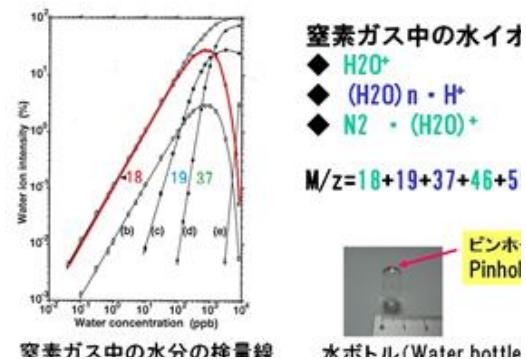


図 11

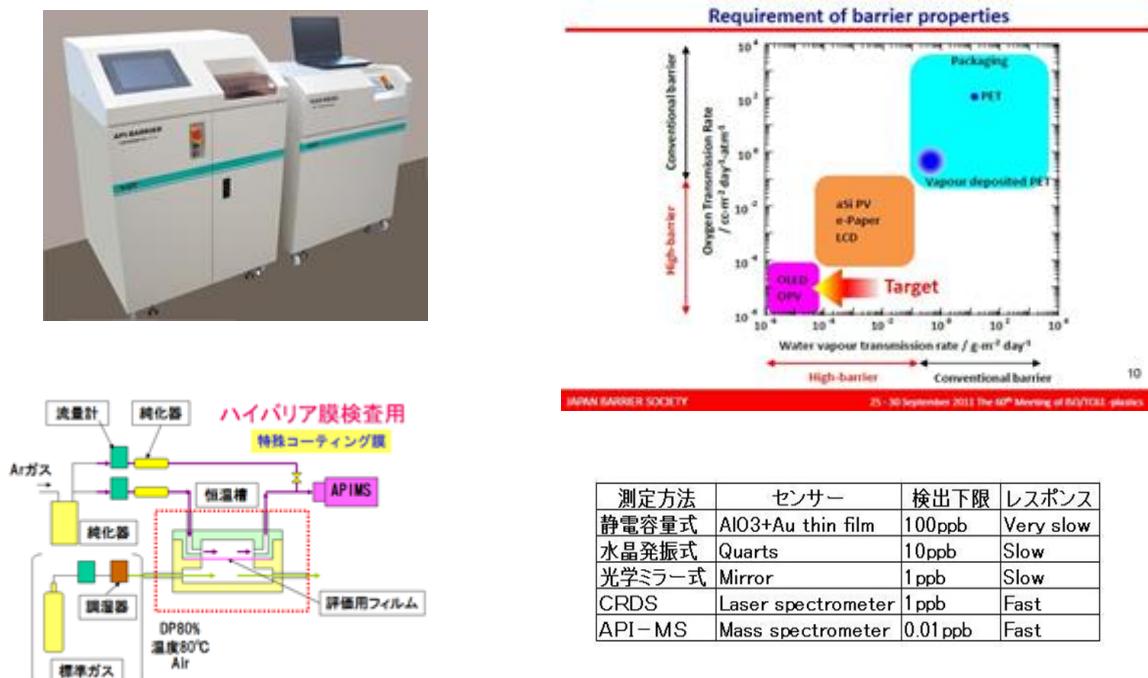


図 12

## 9. 原子内包フラーレン

弊社は、会社設立初期の 1998 年に、理化学研究所と共同で豊田工業大学コンポン研(千葉)の近藤保先生(東京大学名誉教授)にフラーレンの測定が可能な APIMS を納品した。この装置の立上中に、フラーレンの発見でノーベル賞を受賞されたハロルド・クロト一

先生が受賞講演の帰りにコンポン研を訪問されお会いする機会があった。

その後、弊社は東北大学と(株)イデアルスターの開発している原子内包フラーレンの開発にも協力することになり、クロト一先生と再会する機会があり(株)イデアルスターの笠間泰彦社長が原子内包フラーレンの量産化に世界で初めて成功したことを報告した。クロト一先生はとても喜んで、ノートに下記のような手書きのコメント書いてくれた。現在、笠間社長は東北大学のインキュベーション施設で、原子内包フラーレンに特化したイデアインターナショナル(株)というベンチャーを設立し原子内包フラーレンの量産化の事業を行っており、弊社は高純度のLi内包フラーレンの生産技術開発の協力をを行い、普及促進のためサンプルの販売も行っている。

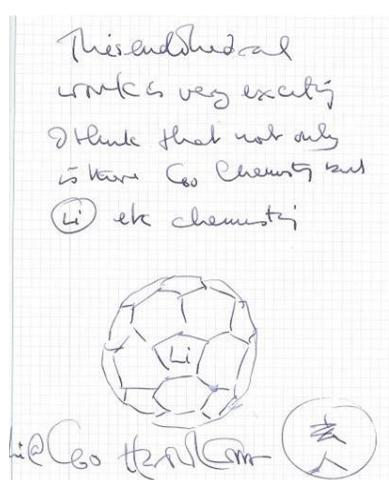


図 13

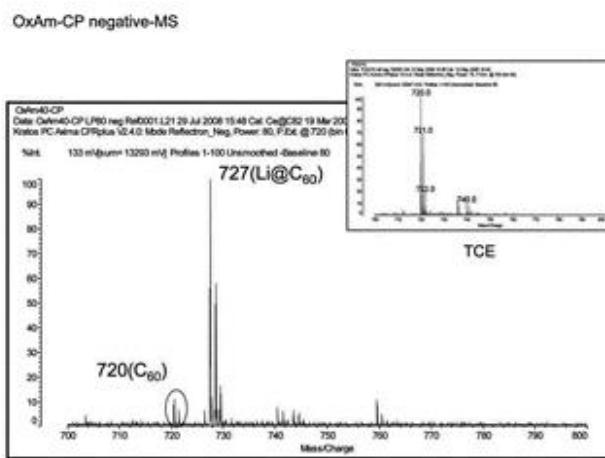


図 14

フラーレンは質量数  $m/z$  720、Li 内包フラーレンは  $m/z$  727 にピークがあるが、質量分析装置では Li が内包されているか、外部にあるかの判断は出来ない。

そこで、東北大学理学研究科巨大分子解析研究センターが運用している 800MHz NMR システム(JEOL)を使って、權 垣相先生に原子内包フラーレンの特性を調べて頂いた。



写真 9



写真 10

この装置は、試料管外径 1 mm (有効体積 0.8  $\mu$  L) の世界最高クラスの 80 kHz の MAS (Magic Angle Spinning) を備えた固体NMRシステムである。

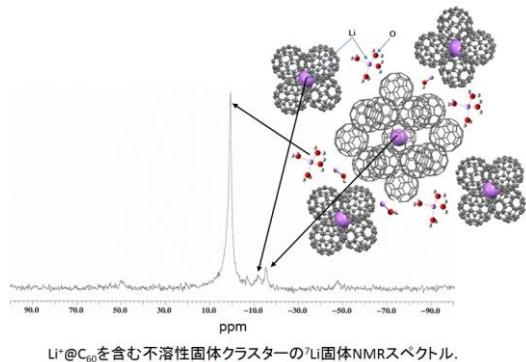
実は、数年前に他のNMRを使ってLi内包フラーレンとフラーレンを比較しようと試みたが、100 mgのサンプルを提供したにもかかわらず、有効なデータは得られなかった。今回、東北大学で運用が始まったJEOLの最新鋭の800 MHzのNMRでは、僅か1 mgのサンプルで図15のような各成分のシフトが確認でき、素晴らしい性能に驚いている。

標準試料としては従来から良く知られている Li 塩を基準に使い、フラーレンに Li が内包されたものと、フラーレンの外部に Li が存在する混在するものを NMR で区別して測定ができた。

さらに、東北大学では、原子内包フラーレンの数値計算が可能であるため、権先生により計算値と NMR での実験データがピッタリと一致することも確認された。

また、表 1 に示すようにスピン格子緩和時間を調べると、フラーレンに外接している Li に比べ、Li 内包フラーレンの方が、時間が長いことが分かった。フラーレンの中は真空と言われており、Li が周りの分子にあまり影響を受けずにフワフワと浮いている状況なのだろうか？興味は深まるばかりである。

表 1



Spin-lattice Relaxation time by Inversion Recovery Method ( $T_1$ , sec, at 16.4 Tesla)			
$[\text{Li}@\text{C}_{60}]^+ \cdot [\text{PF}_6^-]$ (endohedral)		$\text{C}_{60} \cdot \text{Li}$ (exohedral)	
${}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}$	${}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}$
704	380	13	22

図 15

## 10. おわりに

APIMS は、1985 年の発売以来、約 30 年で 300 台を上る製品が生産され、弊社はそのメンテナンス及び自社の分析センターで保有する APIMS を使った依頼分析を行いながら、新しい用途に向けた APIMS の開発を行ってきた。しかし、まだ分析装置としては不十分なところも多く、新しい分野ではわからないことばかりである。

今回の NMR のデータに刺激され、今まで質量分析だけでは解明出来なかった案件を、NMR や他の分析手法で調べなおすことを今後検討したいと思っている。

## 参考文献

- 1). 三宅寛: 応用物理, 37, 540(1968)
- 2). 三宅寛, 道嶋正美: 質量分析, 19, 110(1971)
- 3). E. C. Horning, M. G. Horning: Anal. Chem. 45 936(1973)
- 4). 神原秀記, 鹿又一郎: 質量分析, 24, 229(1976)
- 5). 神原秀記: ぶんせき, 848(1979)
- 6). Mitsui Y, Irie T, Mizokami K : Ultra Clean Tecnol Vol1, 3(1990)
- 7). Mitsuda : J. of Low Temp. Phys., 167, 795(2012)
- 8). Mizokami K, Mitsui Y, Irie T : Micro Contamination 168 (1991)