

【RFP5】多種類の揮発性物質に対する高感度・高精度な
可搬型ガスクロマトグラフの開発
～宇宙探査イノベーションハブの共同研究成果と
現在進行中の研究について～

ボールウェーブ株式会社

岩谷 隆光

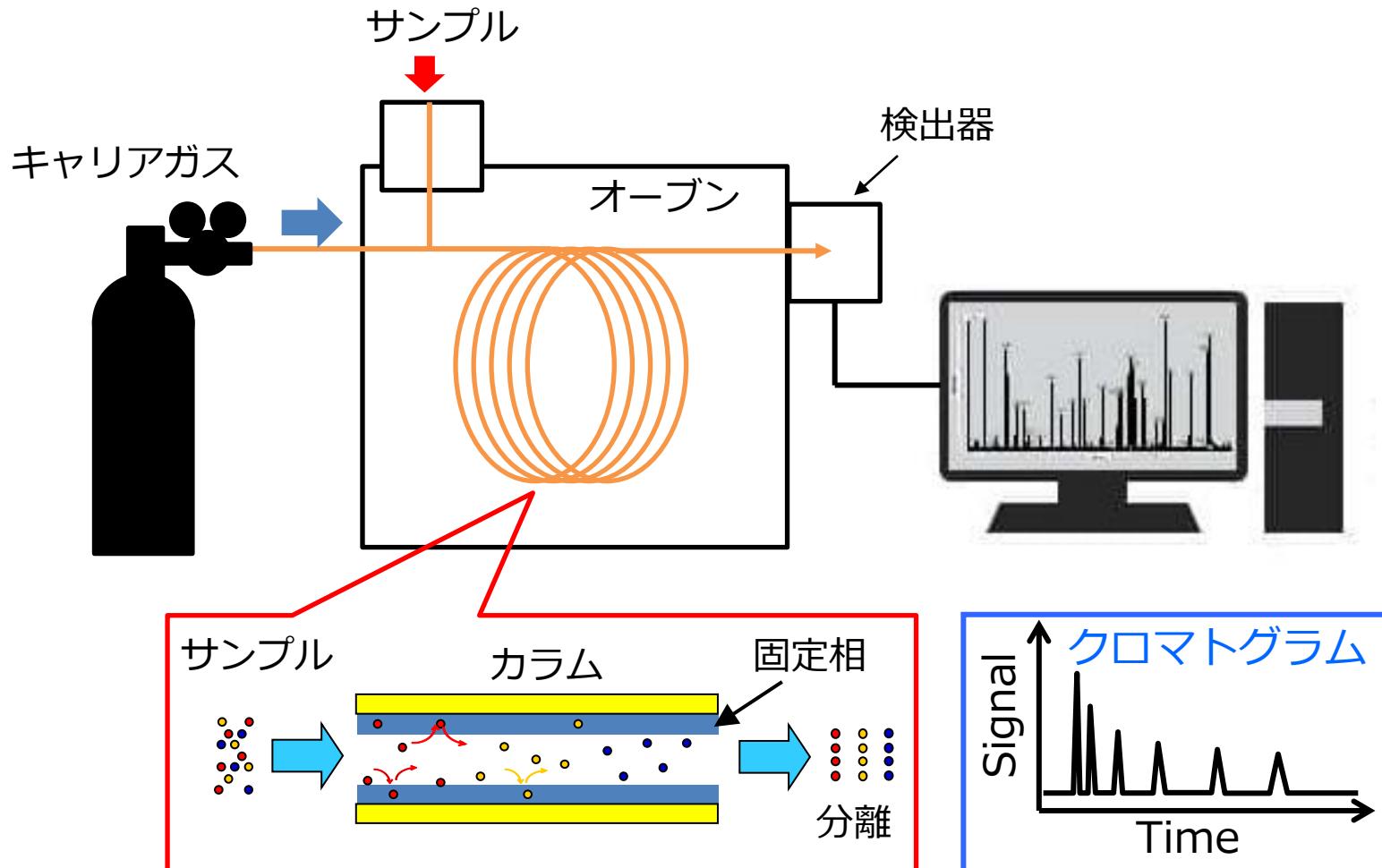
TansaX セミナーの目的

- 情報共有を通じた宇宙探査のコミュニティー層の拡充
- 将来の宇宙探査の発展と地上/宇宙での事業化に向けたアイデア創出

可搬型ガスクロマトグラフの地上/宇宙での用途に関するアイデアや
市場情報に関するコメントやご質問を頂ければ幸いです

- 研究背景
 - ガスクロマトグラフ (GC) の原理と宇宙における用途
 - 革新的センサ：ボールSAWセンサの原理
- RFP5共同研究成果
 - 有人宇宙環境ガスモニタリングのための超小型GCの開発
 - 地上での事業展開
- 現在進行中の研究について
 - 新しい地上用途の検証（ドローンへの搭載）
 - 宇宙実証に向けての研究

固定相に対するガスの吸着性あるいは分配係数の差異を利用して、混合ガスの成分を特定（定性）して濃度を測定（定量）する装置



宇宙におけるGCの用途

①惑星探査におけるオンサイト分析

生命活動の痕跡
や資源の探査



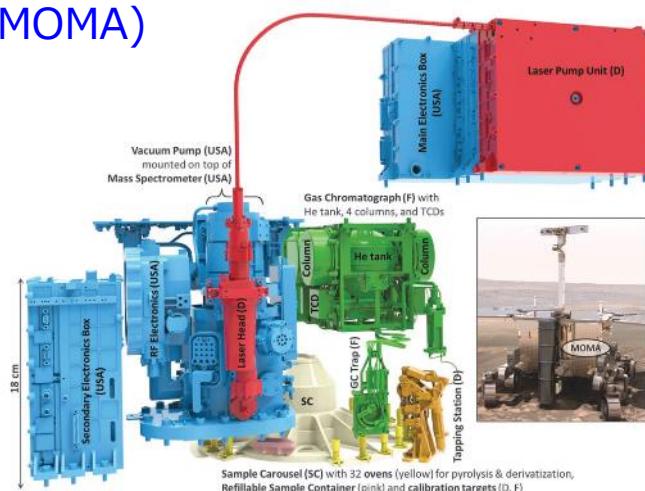
Mahaffy et al; Space Sci Rev (2012) 170:401–478.

The Sample Analysis at Mars (SAM)



40kg

The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA)



11.5kg

Goesmann et al; Astrobiology. 2017 Jul 1; 17(6-7): 655–685.

②有人宇宙環境モニタリング

乗組員の健康や
システムに影響
するガスの検知

Air Quality Monitor (AQM)



3kg×2

Limero et al: AIAA-2010-6278

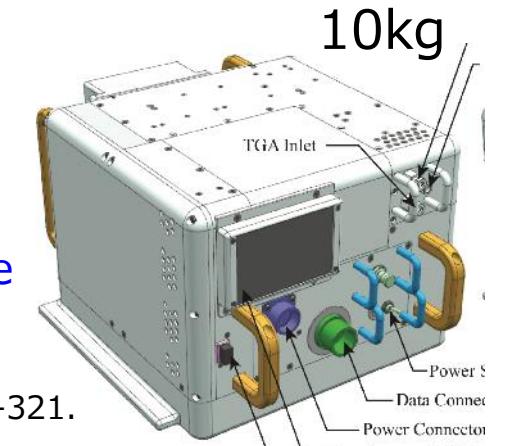
Volatile organic
analyzer (VOA)
45kg



Brittain et al; ICES-2000-01-2434

Spacecraft Atmosphere Monitor (S.A.M.)

Schowalter et al; ICES-2019-321.



【課題概要】

■ 宇宙では

- ・月極域には、水を含む揮発性物質、小惑星・彗星などにも水、揮発性物質、有機物が存在すると考えられています。また、火星探査においては、大気中のメタンや、土壤中の有機物が実際に観測されています。資源利用の観点から、これらの物質を精度よく定量分析できる観測装置が必要です。

■ 地上では

- ・地上用途としては、製造プロセスガス中の不純物を高い感度で検出すプロセスガスモニタ、多種類の有害ガスや危険ガスのオンライン分析など様々な用途に適用します。

2000億円

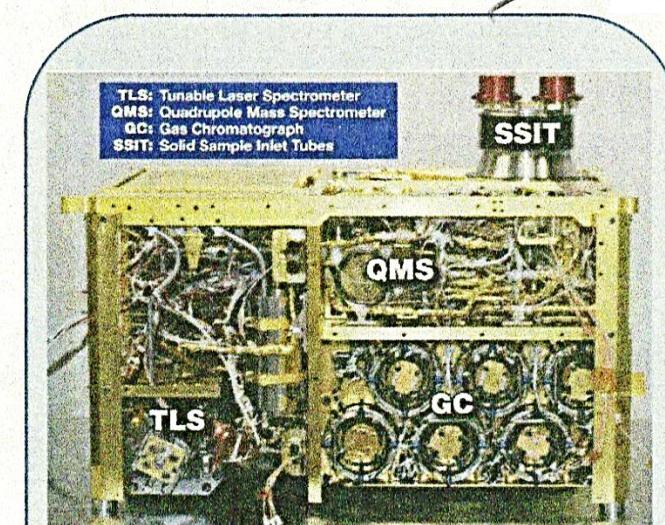
【研究目標】

- ・今回は水以外を対象とします。
- ・本センサは、月・火星・小惑星探査において、各種揮発性物質やガスのin-situでの定量測定に使用します。利用形態としては、ローバ等に搭載し、表土を採取・加熱し発生するガスや、大気の分析に用いることを想定します。
- ・最終的な形態は、ローバ等に搭載できるよう

100x100x100mm、1kg程度を実現可能とし、小型軽量な可搬型を目指すものとします。本研究では、加熱部等は含まないものとし、キャリヤガス等の使用も可とします(これらは上記のサイズ、質量に含みません)。

【研究資金／期間】 最大総額 5000万円以下

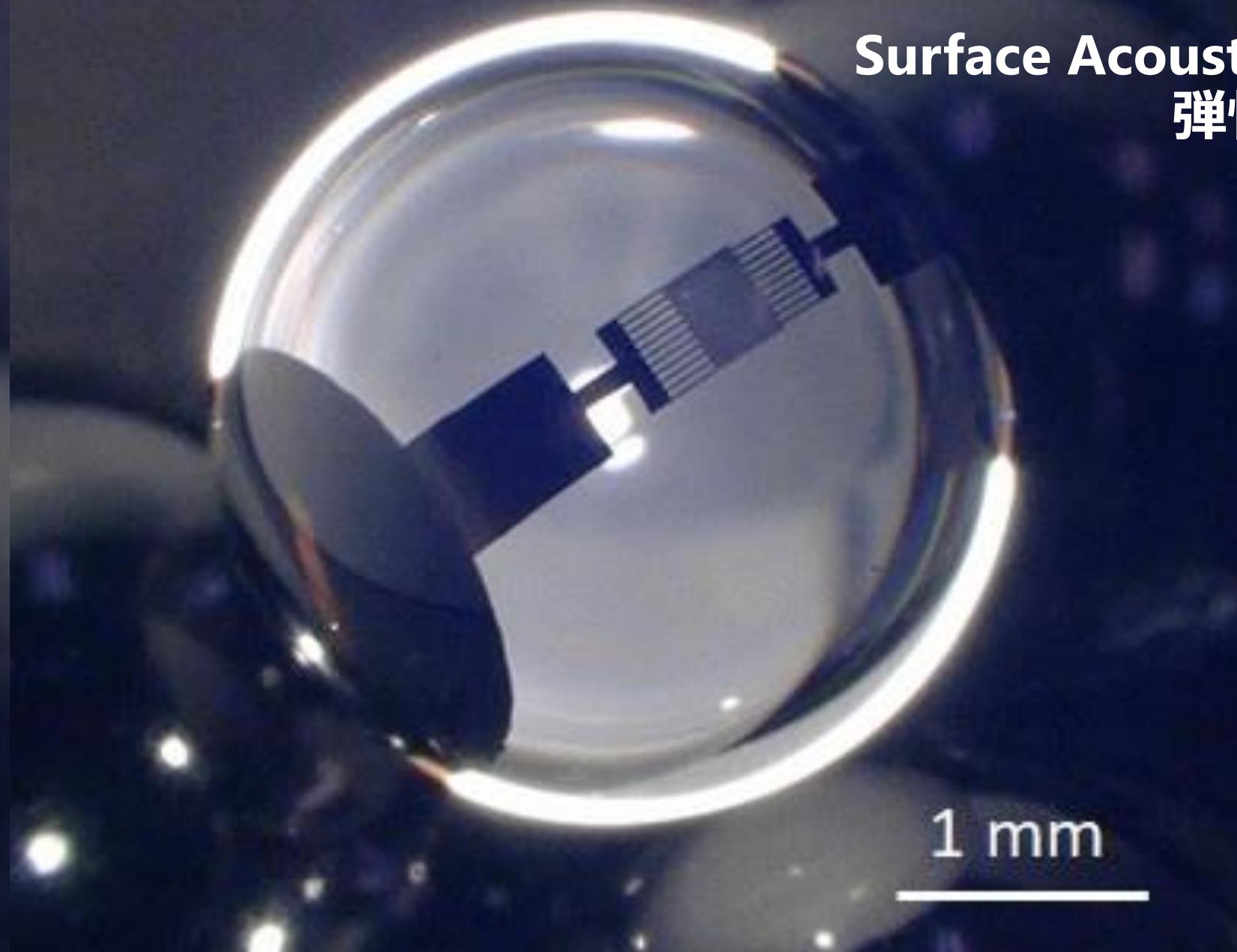
最長 2年以内



NASA 火星ローバキュリオシティーの分析装置SAM。大幅な小型軽量化を目指す。

革新的センサ：ボールSAWセンサ

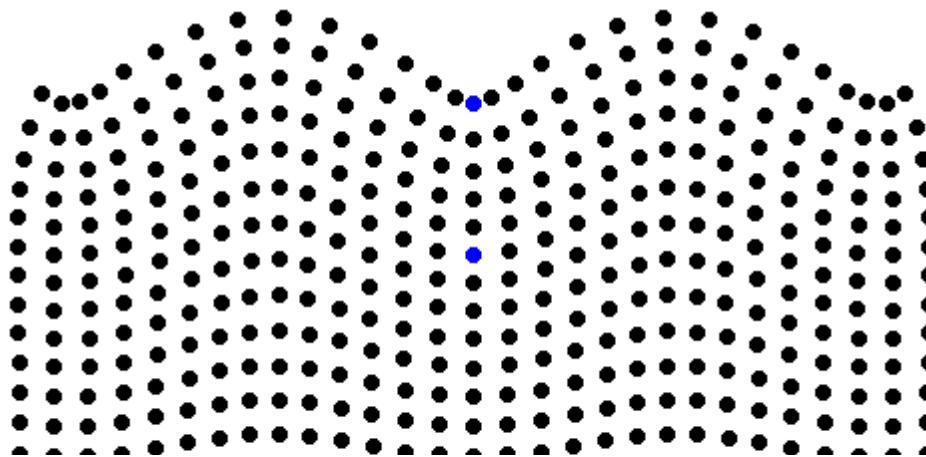
Surface Acoustic Wave
弹性表面波



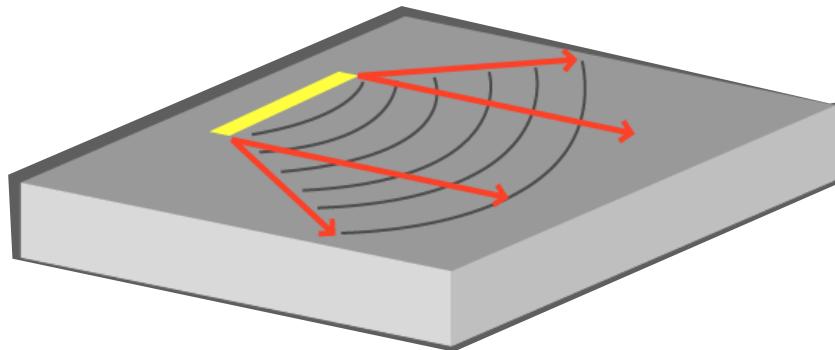
弹性表面波 レーリー波

SAW=surface acoustic wave 弹性表面波

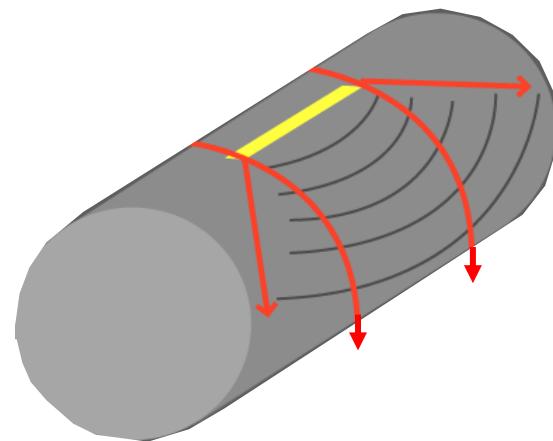
- Lord Rayleigh, John William Strutt (1842-1919) 英国の物理学者
- 1871年 - 波長より十分小さい粒子による光の散乱式を導出(レイリー散乱)「青空は空気分子による散乱」
- 1894年 - アルゴンを発見。ノーベル賞
- 1900年 - レイリー-ジーンズの式を導出
- 1885年 - レイリー波(表面波)を発見 “On waves propagating along the plane surface of an elastic solid” Proc. Lond. Math. Soc., 17, p4-11, 1885.
「物体の表面を伝わる波で、内部へは指数関数的に減少する」
「地震において重要な役割を果たす」“...surface wave here investigated play an important part in earthquakes, ...” と予言



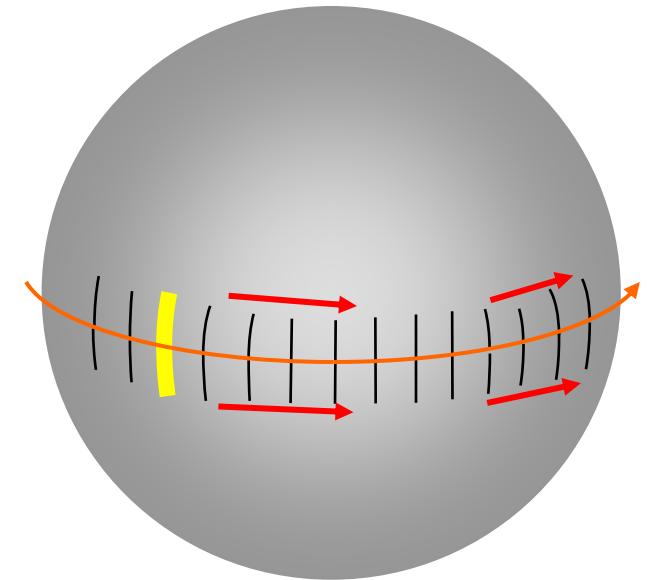
平面



円柱



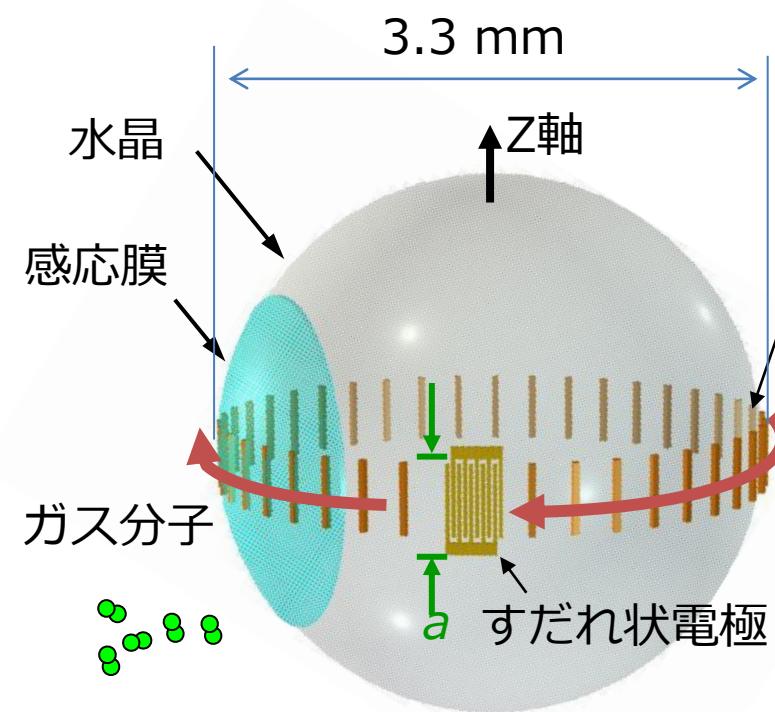
球



波は拡がって弱くなる
(回折：物理学の常識)

波が拡がらないで何回
も回る
(無回折長距離伝搬)

ボールSAWセンサの特徴

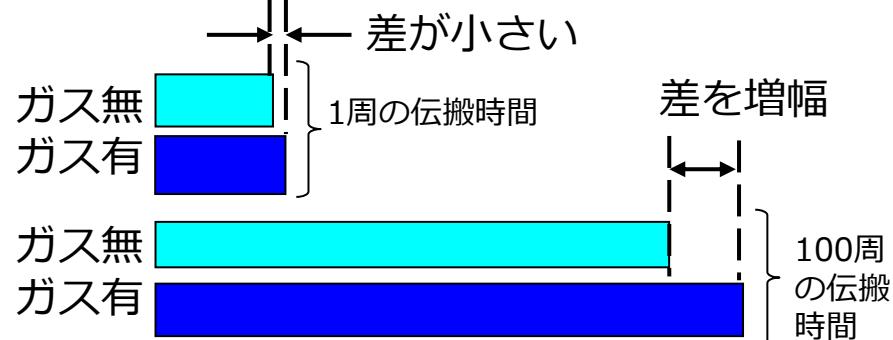
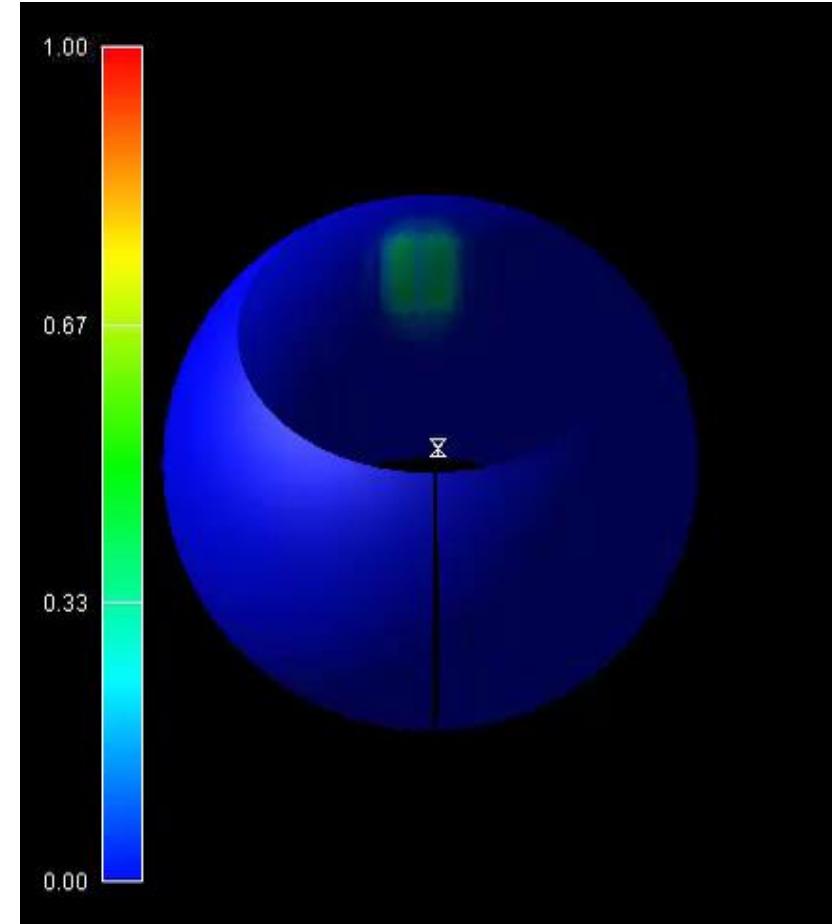
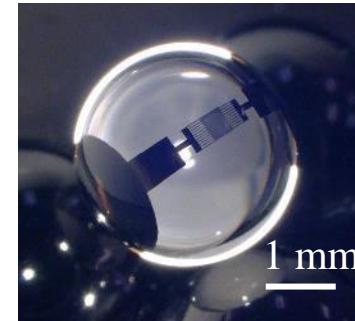
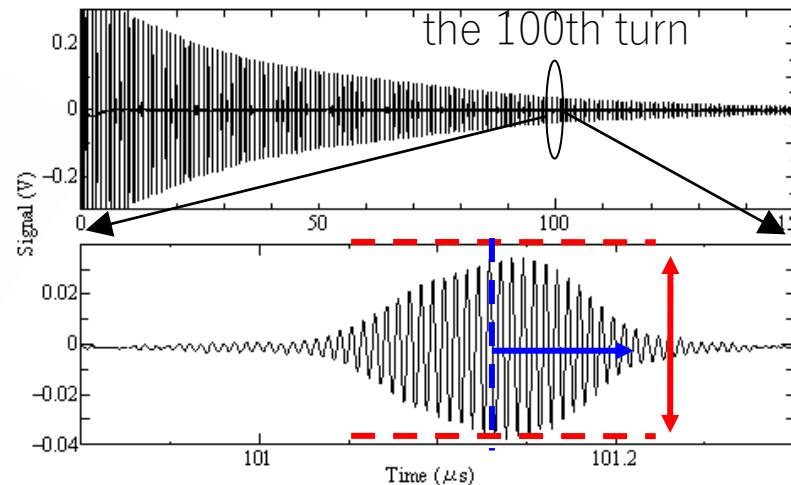


$$a = \sqrt{\lambda D}$$

(λ : 波長, D : 直径)

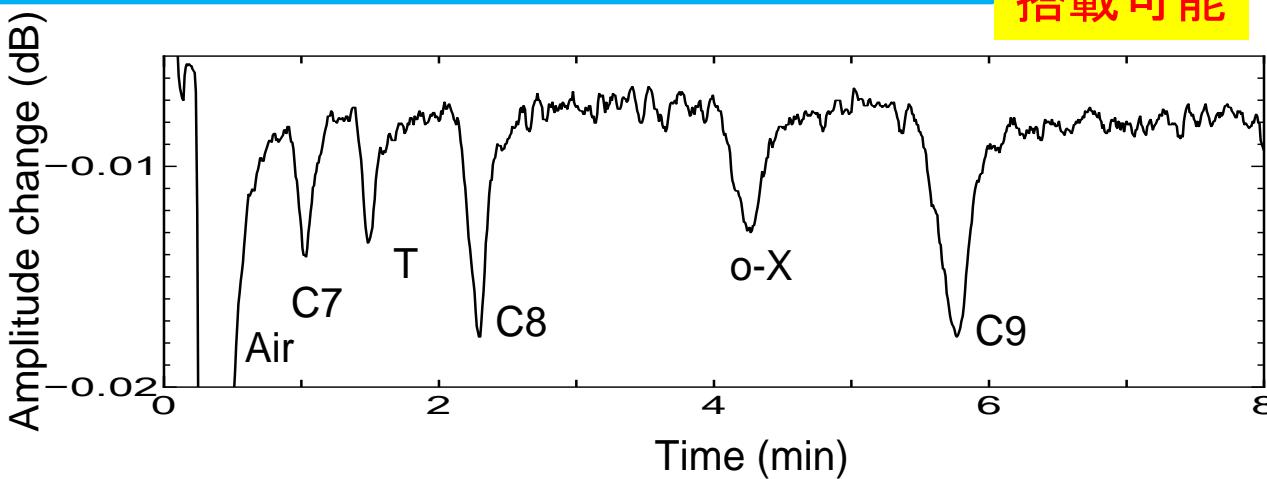
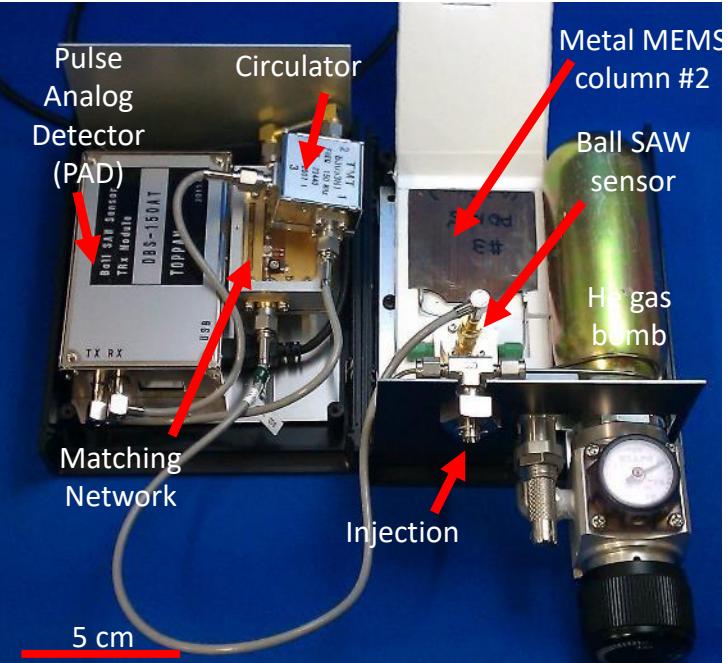
[1] K. Yamanaka, H. Cho, and Y. Tsukahara: Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2729.

表面波の自然なコリメートビーム(波長と直径の幾何平均の幅)
⇒新発見物理現象[1]



直径3.3mm ⇒ 小型
薄い感応膜 ⇒ 高速
長距離伝搬 ⇒ 高感度

手のひらサイズGCプロトタイプ

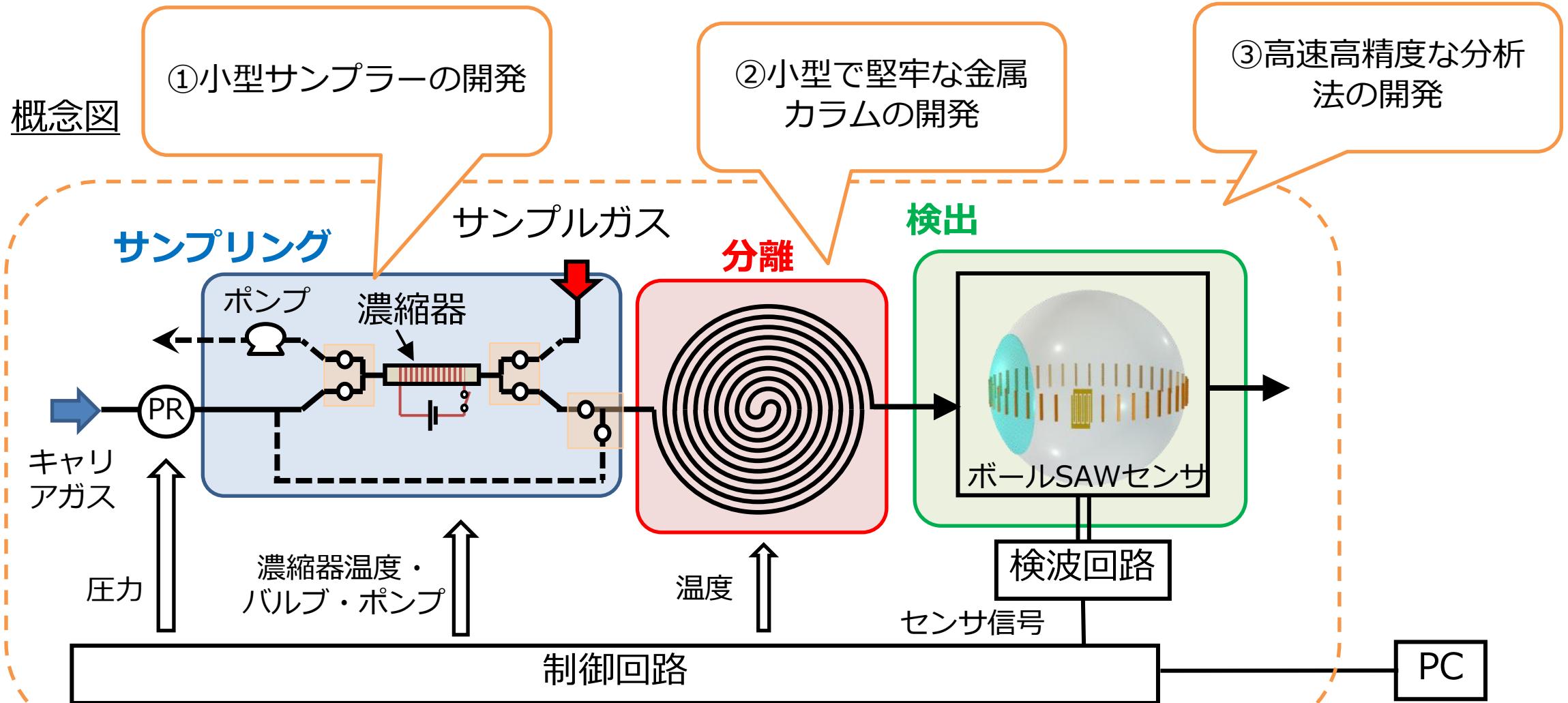


環境の多種類の化
学物質のセンシング
2006～2011年度
戦略的創造研究推
進事業(CREST)成果



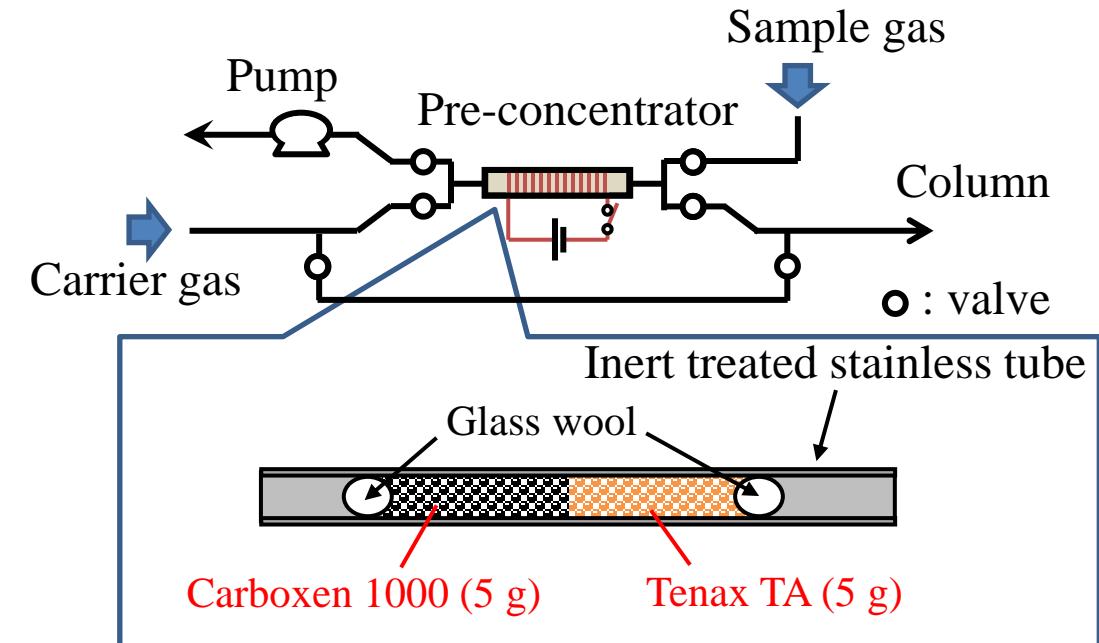
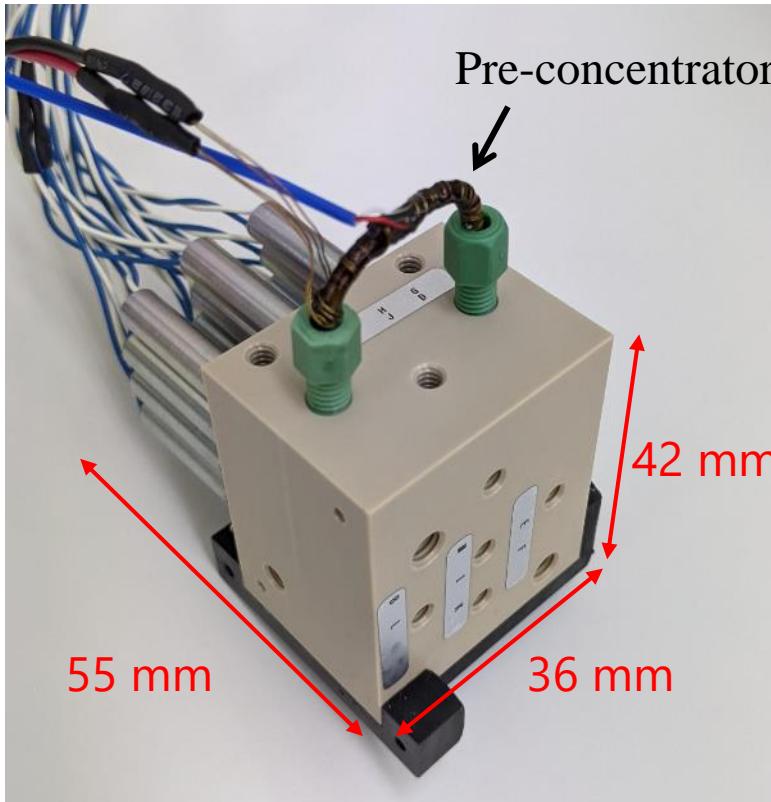
搭載可能

- 研究背景
 - ガスクロマトグラフ (GC) の原理と宇宙における用途
 - 革新的センサ : ボールSAWセンサの原理
- RFP5共同研究成果
 - 有人宇宙環境ガスモニタリングのための超小型GCの開発
 - 地上での事業展開
- 現在進行中の研究について
 - 新しい地上利用用途の検証 (ドローンへの搭載)
 - 宇宙実証に向けての研究



小型濃縮器の開発

Manifold with 13 valves for sample gas injection and column switching



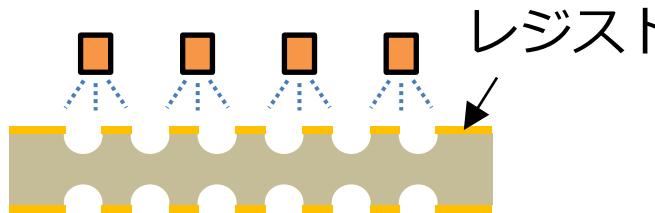
Solenoid valve (Takasago Electric Inc.)

- Latch type
- Power : 1.2 W
- Energization time : 1 s

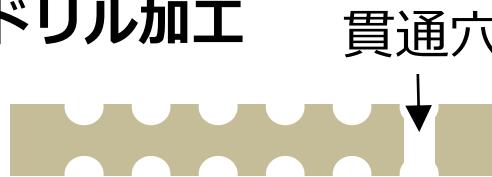
カラムの小型化

作製工程

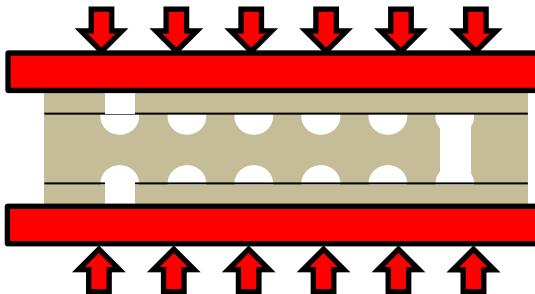
1. ウエットエッチング



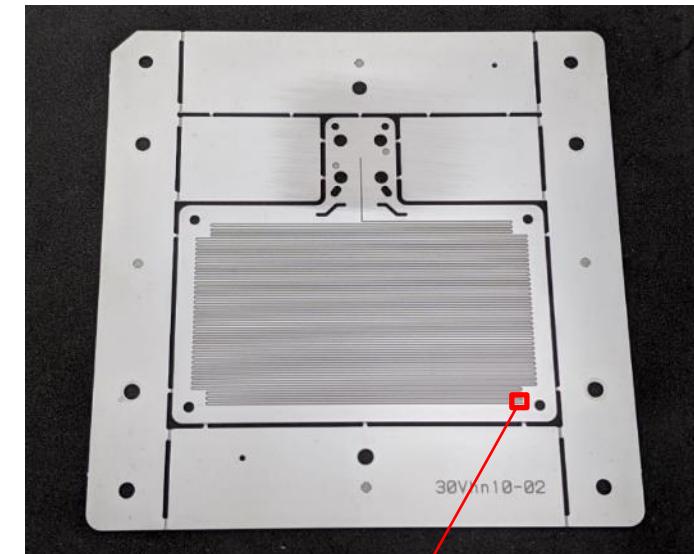
2. ドリル加工



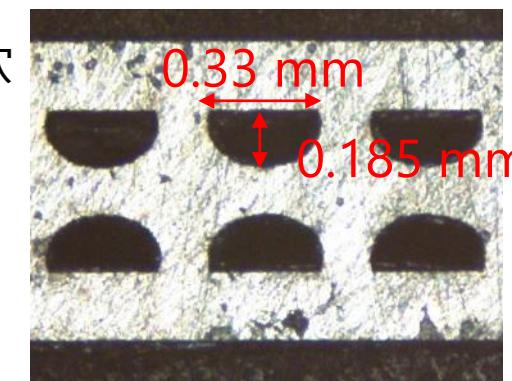
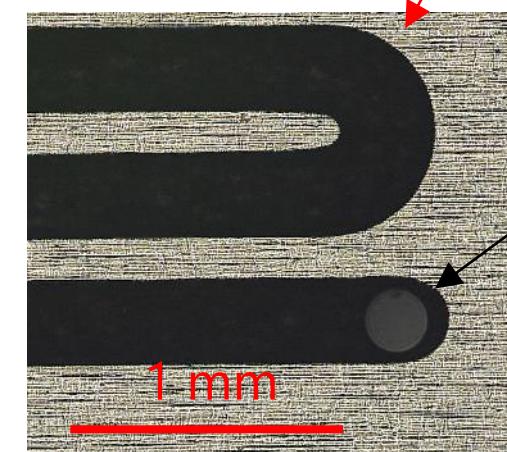
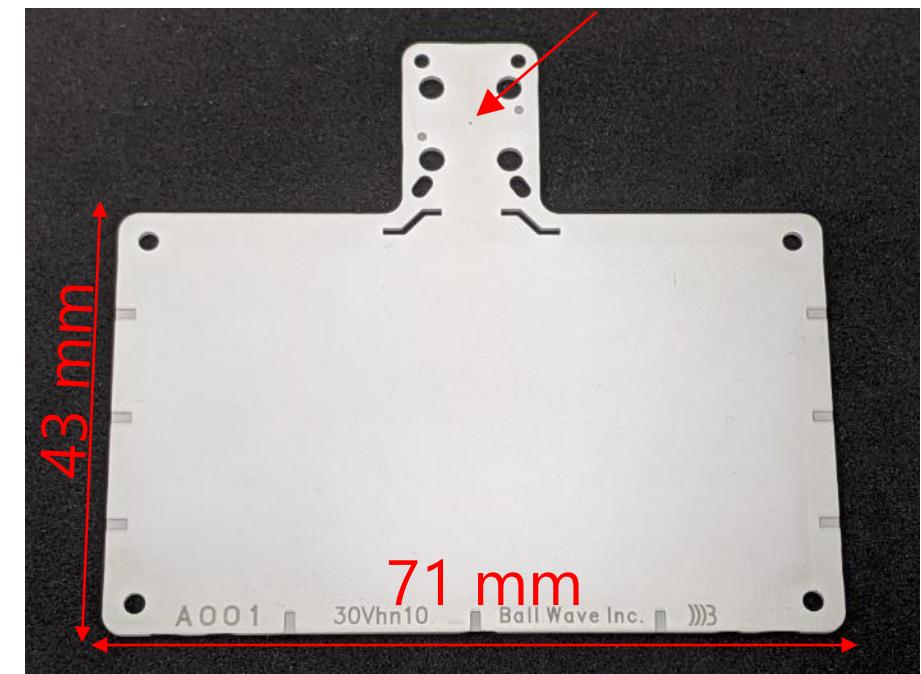
3. 拡散接合



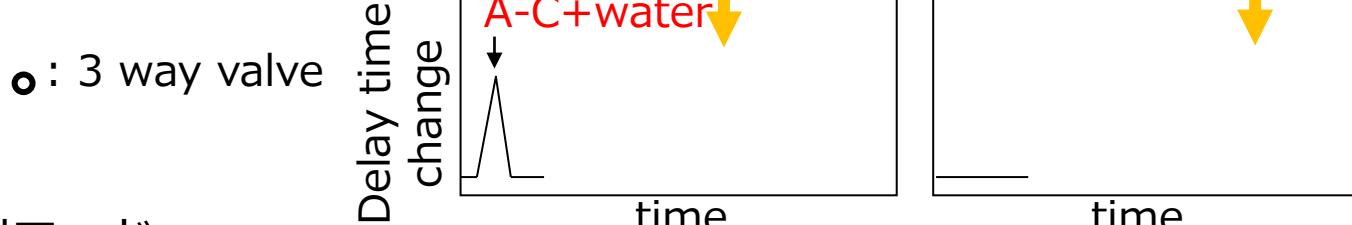
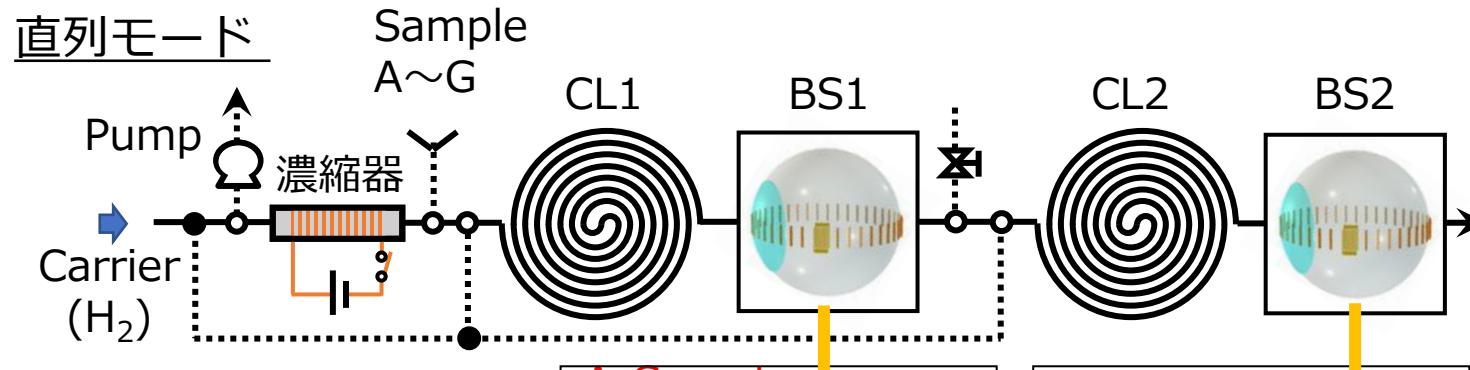
エッチング後



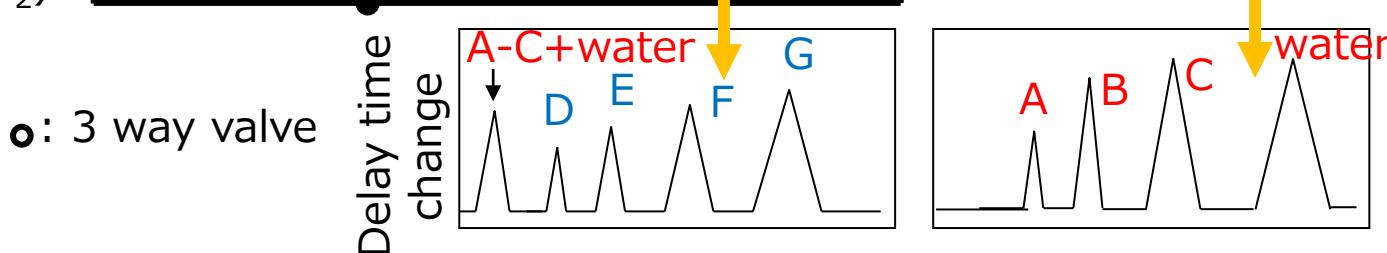
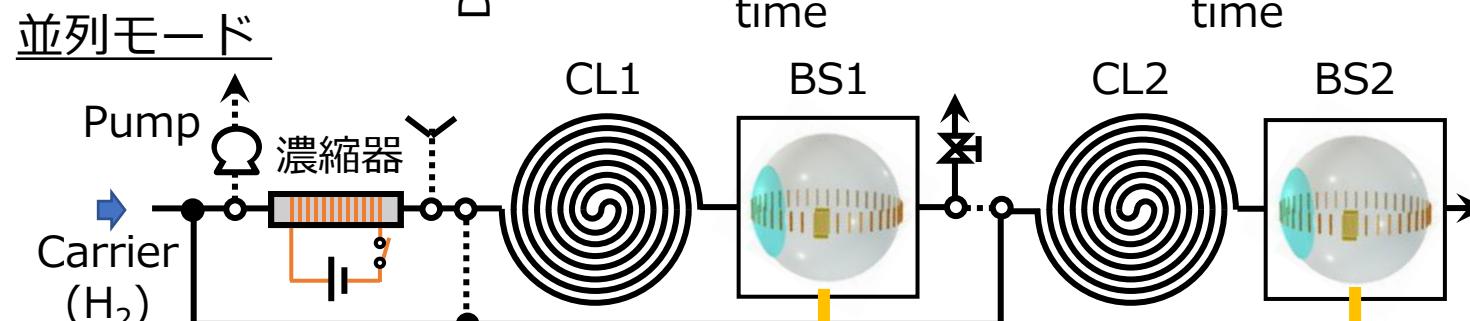
拡散接合後



三層構造とす
ることで
71×43mmの
サイズで10 m
の流路を実現

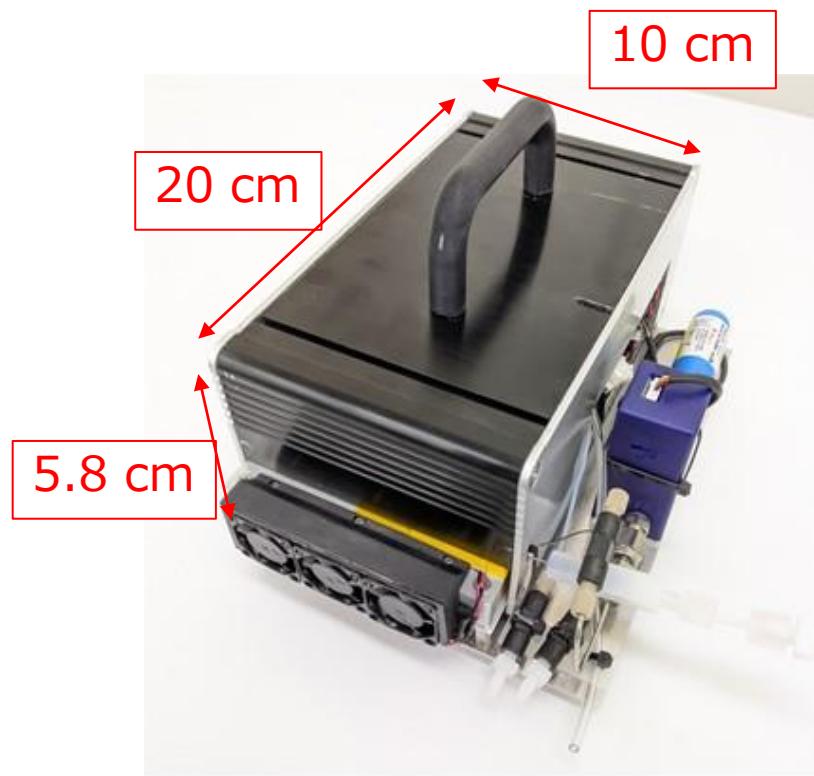


- 軽いガス A~C や水はCL1で分離されずBS1を通過しCL2に導入される
- 重いガスD~GはCL1に保持される

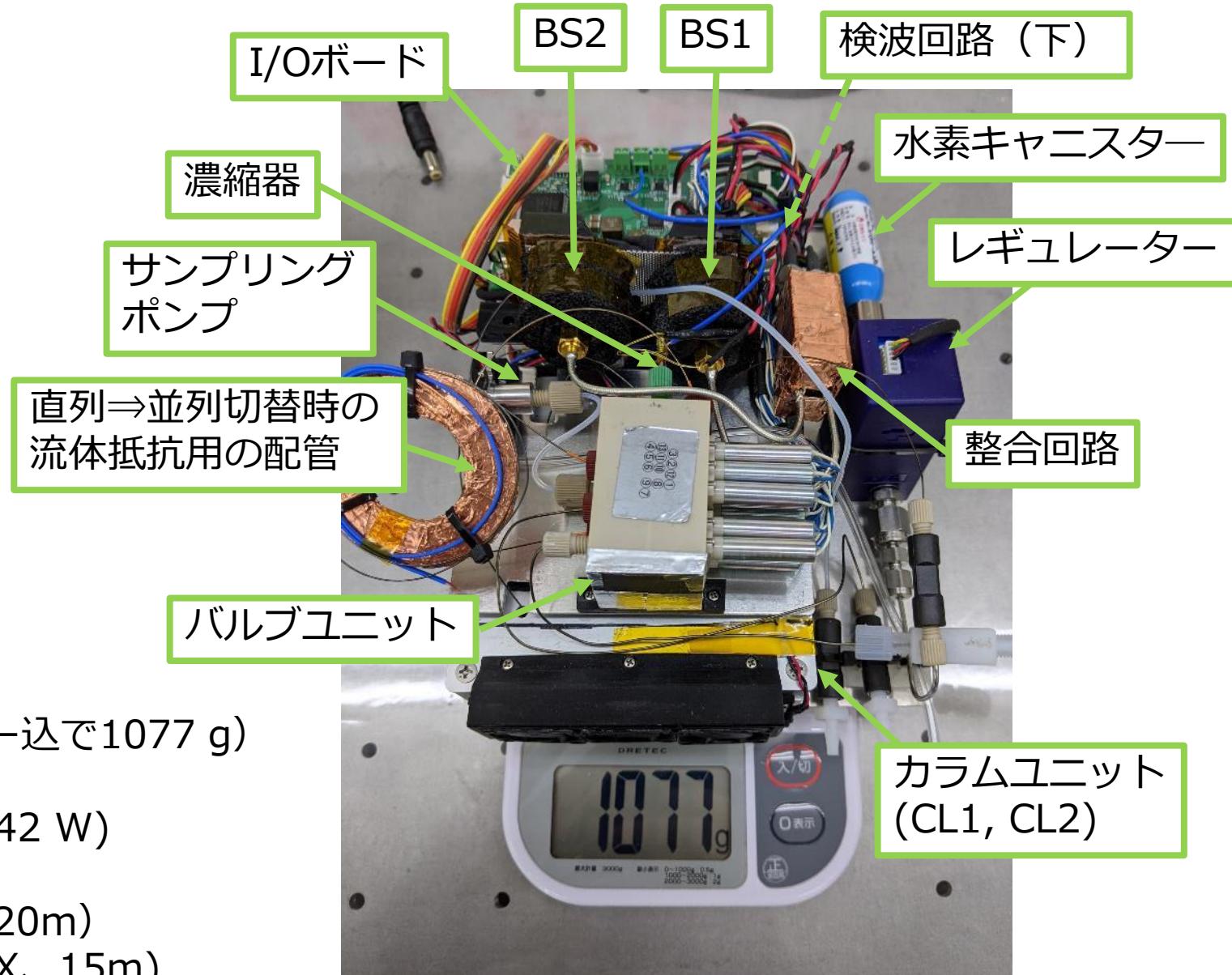


- D~GはCL1で分離されBS1で検出される
- A~Cと水はCL2で分離されBS2で検出される

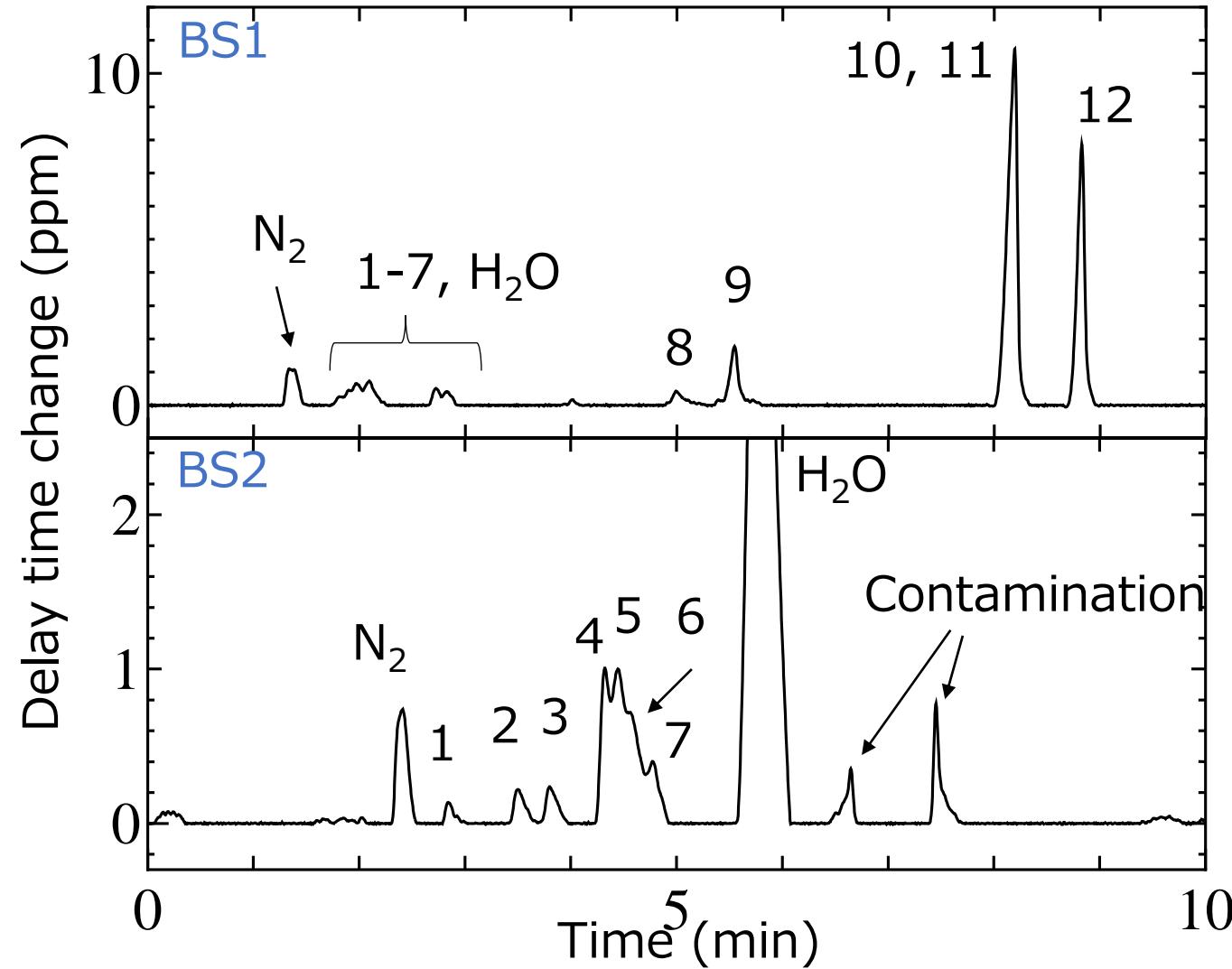
リッターGC(LGC)の開発



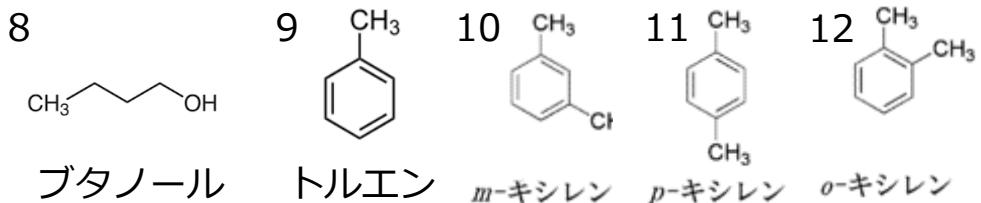
- 本体重量 (筐体除く) : 750 g
※水素キャニスター、レギュレーター込で1077 g)
- サイズ: 10×20×5.8 cm (1.16 L)
- 消費電力: 測定時平均17 W (MAX: 42 W)
- カラム
CL1: メタルMEMSカラム (1701、20m)
CL2: メタルソレノイドカラム (WAX、15m)



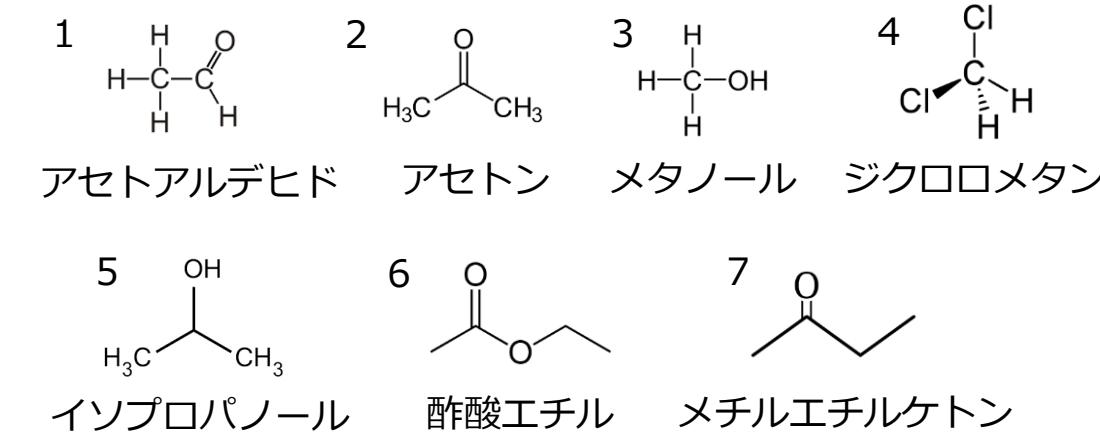
環境中の有害ガス10種混合ガスの分析



- カラム: 1701(中極性) メタルMEMS 20m
- センサ感応膜: PDMS (無極性)



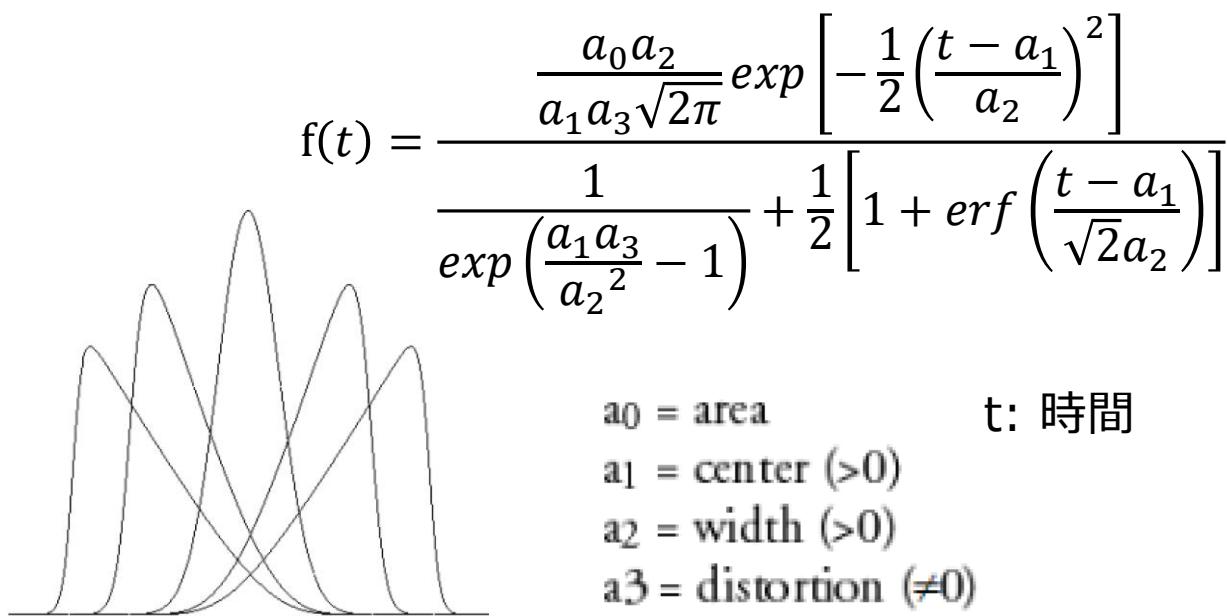
- カラム: WAX(高極性) UltraALLOY 15m
- センサ感応膜: PNVP(高極性)



重なったピークのピーク面積の推定

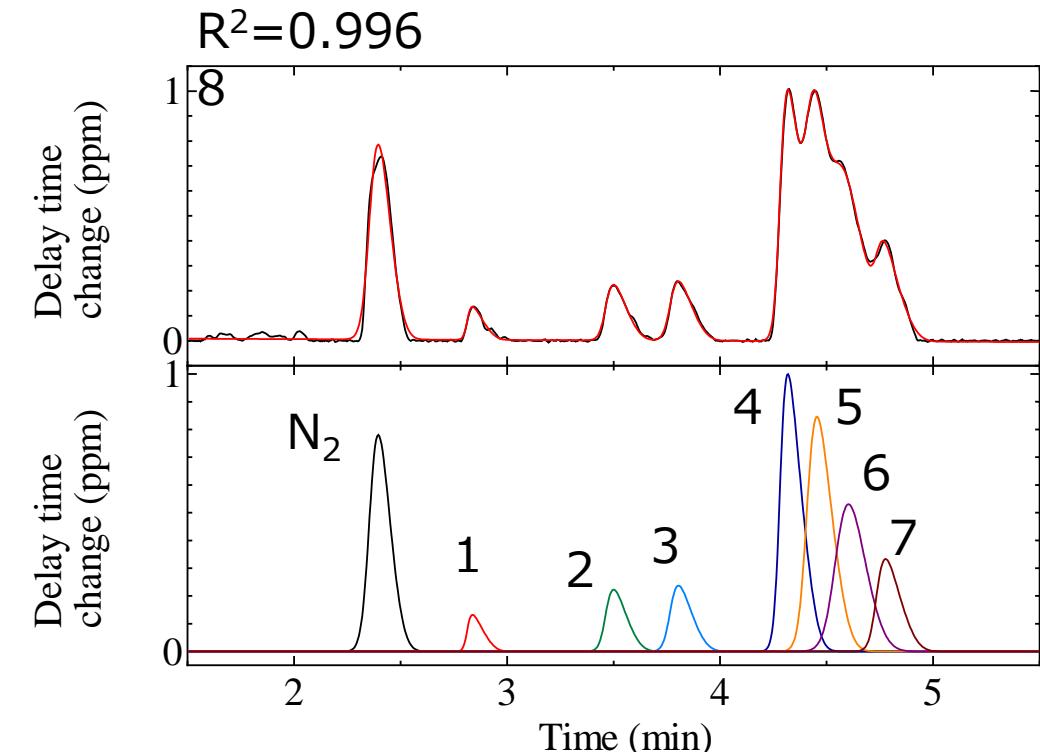
フィッティング関数: Haarhoff-Van der Linde (HVL)

P. H. Haarhoff and H. J. Van der Linde; Anal. Chem. **38**, 573, 1966



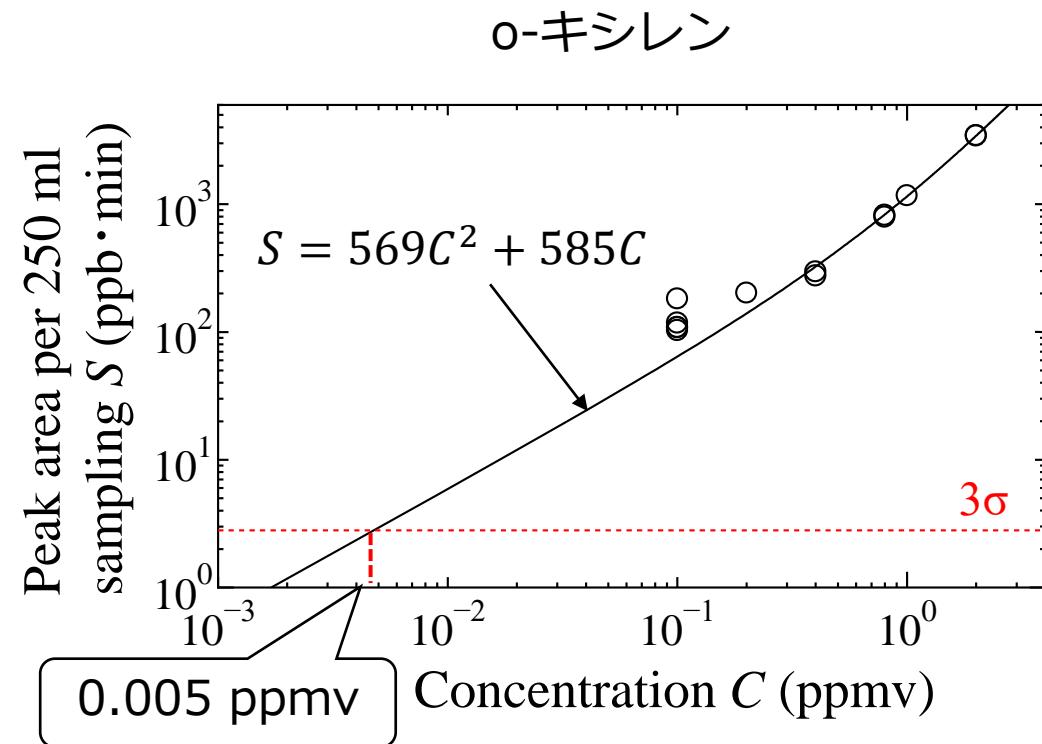
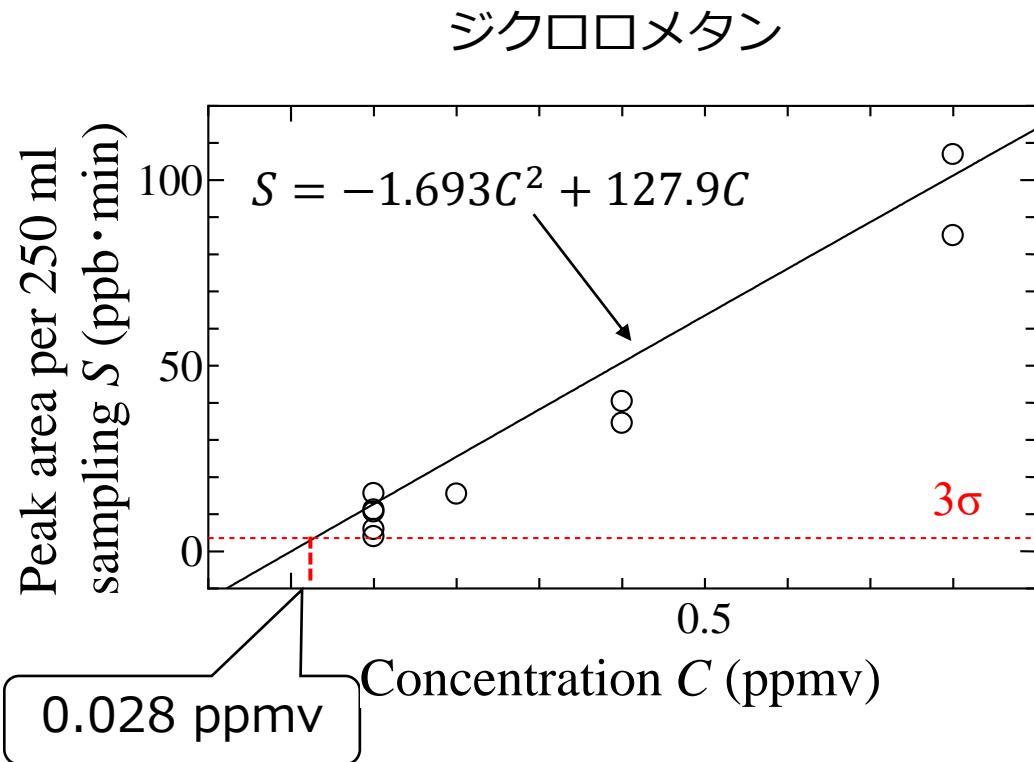
クロマトグラムのリーディングやテーリング
したピークに適用可能

※ピーク解析ソフトPeakFIT®を使用



| # | Gas | Peak area (ppb·min) |
|---|-------------------|---------------------|
| 1 | Acetaldehyde | 95.265 |
| 2 | Acetone | 26.499 |
| 3 | Methanol | 29.672 |
| 4 | Dichloromethane | 121.62 |
| 5 | 2-Propanol | 122.1 |
| 6 | Ethyl acetate | 94.254 |
| 7 | Methylethylketone | 45.526 |

検出限界の推定



各成分の許容濃度と検出限界

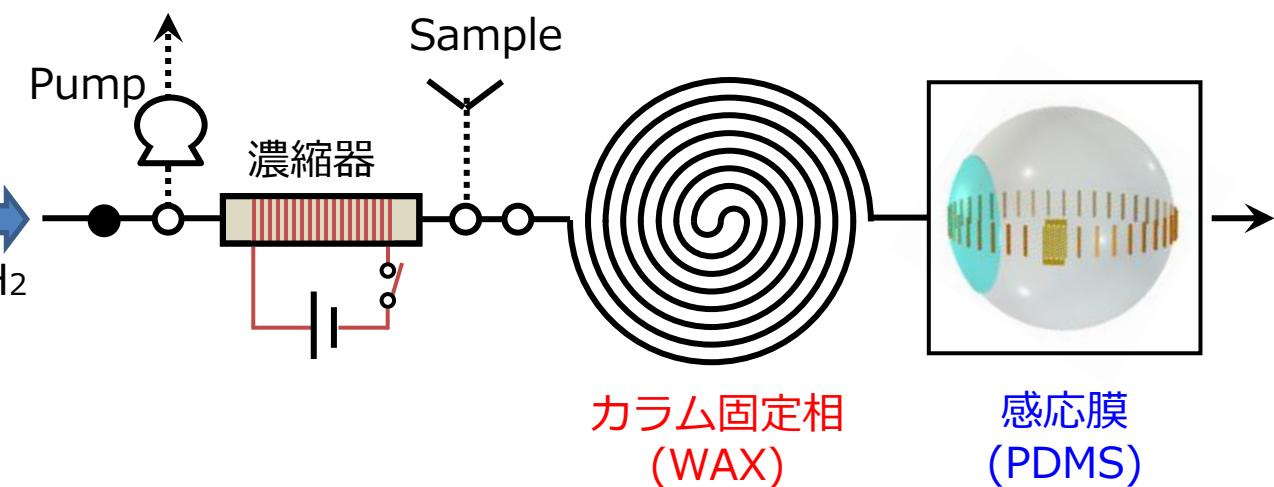
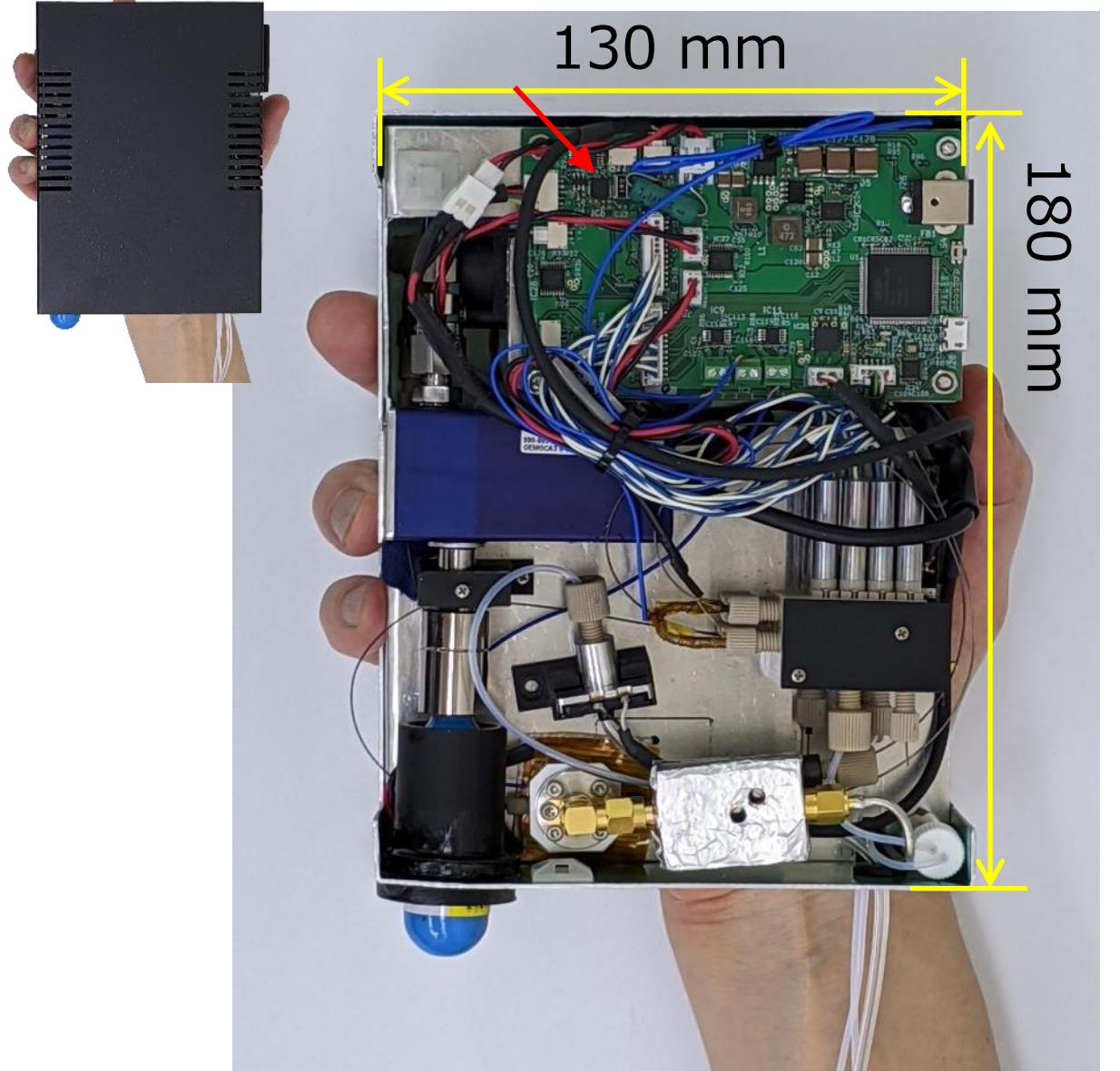
単位 : ppmv

| Gas | Spacecraft maximum allowable concentrations (SMACs) | | | | | | Estimated detection limit of LGC | Estimated detection limit of ANITA1※ |
|-------------------|---|-------|-----|------|-------|--------|----------------------------------|--------------------------------------|
| | 1 hr | 24 hr | 7 d | 30 d | 180 d | 1000 d | | |
| Acetaldehyde | 10 | 6 | 2 | 2 | 2 | — | 0.231 | 0.400 |
| Acetone | 500 | 200 | 22 | 22 | 22 | — | 0.091 | 0.400 |
| Methanol | 200 | 70 | 70 | 70 | 70 | 23 | 0.235 | 0.100 |
| Dichloromethane | 100 | 35 | 14 | 7 | 3 | 1 | 0.028 | 0.300 |
| 2-propanol | 400 | 100 | 60 | 60 | 60 | — | 0.027 | 0.500 |
| Ethyl acetate | — | — | — | — | — | — | 0.036 | 0.300 |
| Methylethylketone | 50 | 50 | 10 | 10 | 10 | — | 0.045 | 0.300 |
| n-butanol | 50 | 25 | 25 | 25 | 12 | 12 | 0.062 | 1.000 |
| Toluene | 16 | 16 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0.027 | 0.900 |
| o-, m-, p-xylenes | 50 | 17 | 17 | 17 | 8.5 | 1.5 | 0.005 | 0.400 |

SMACsで既定される許容濃度よりも十分に低い

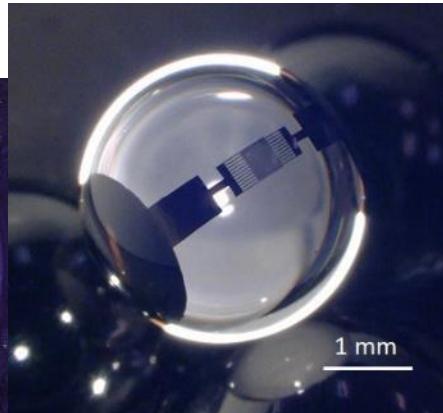
※Progress in ANITA2, the Upcoming High Performance ISS Air Monitor for Continuous In-Orbit Operation; T. Stuffler et.al, ICES, July 14-18, 2013, Vail, CO

手のひらサイズGC プロトタイプ: Sylph



サイズ: 130×180×80 cm
重量: 1.25 kg 電源: 72 W (平均18W)
キャリアガス: H₂
キャリアガス容量: 6L
=> 1ml/minで100時間運転可能
濃縮器: Tenax TA+Carboxen®1000
メタルソレノイドカラム (WAX, 30m)
ボールSAWセンサ駆動回路
バルブ動作・カラム温度制御回路を含む

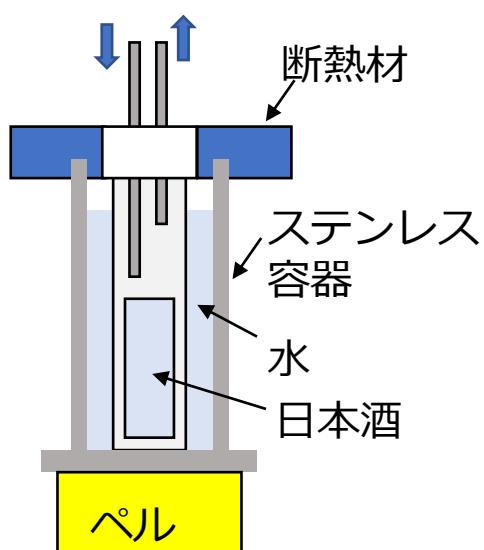
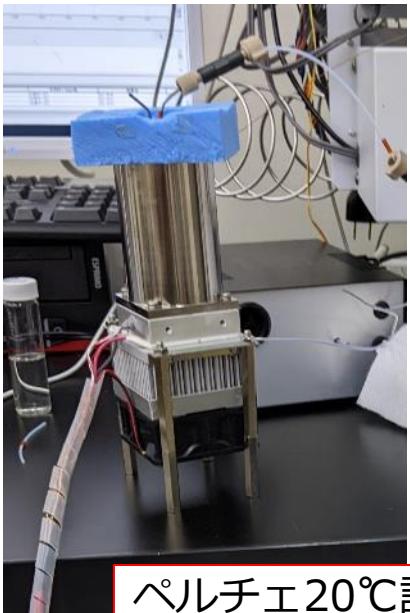
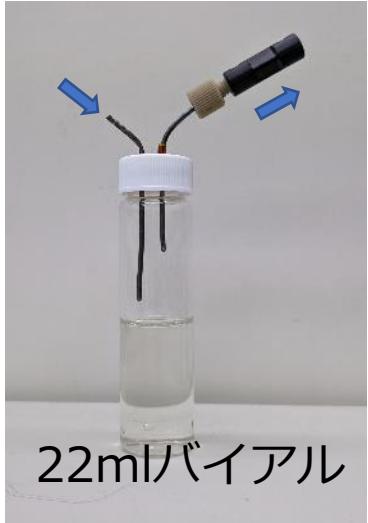
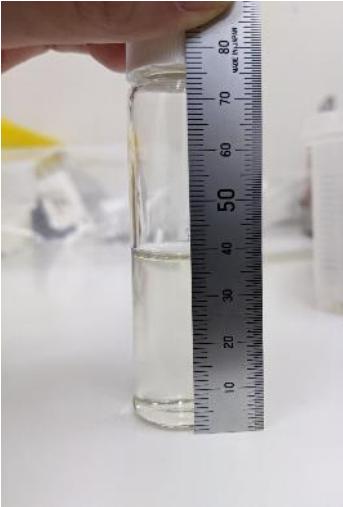
Sylph 風を司る精靈・妖精



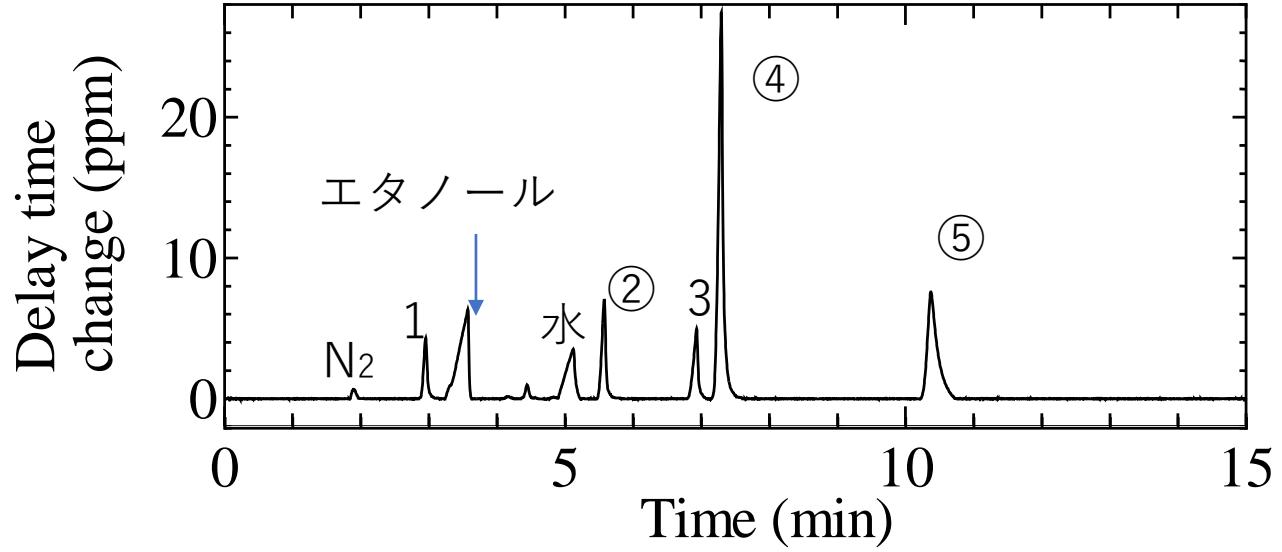
手のひらサイズGC

Ball SAW
Tiny
Metal Column
Gas Chromatograph

Sylphによる日本酒の香気成分分析

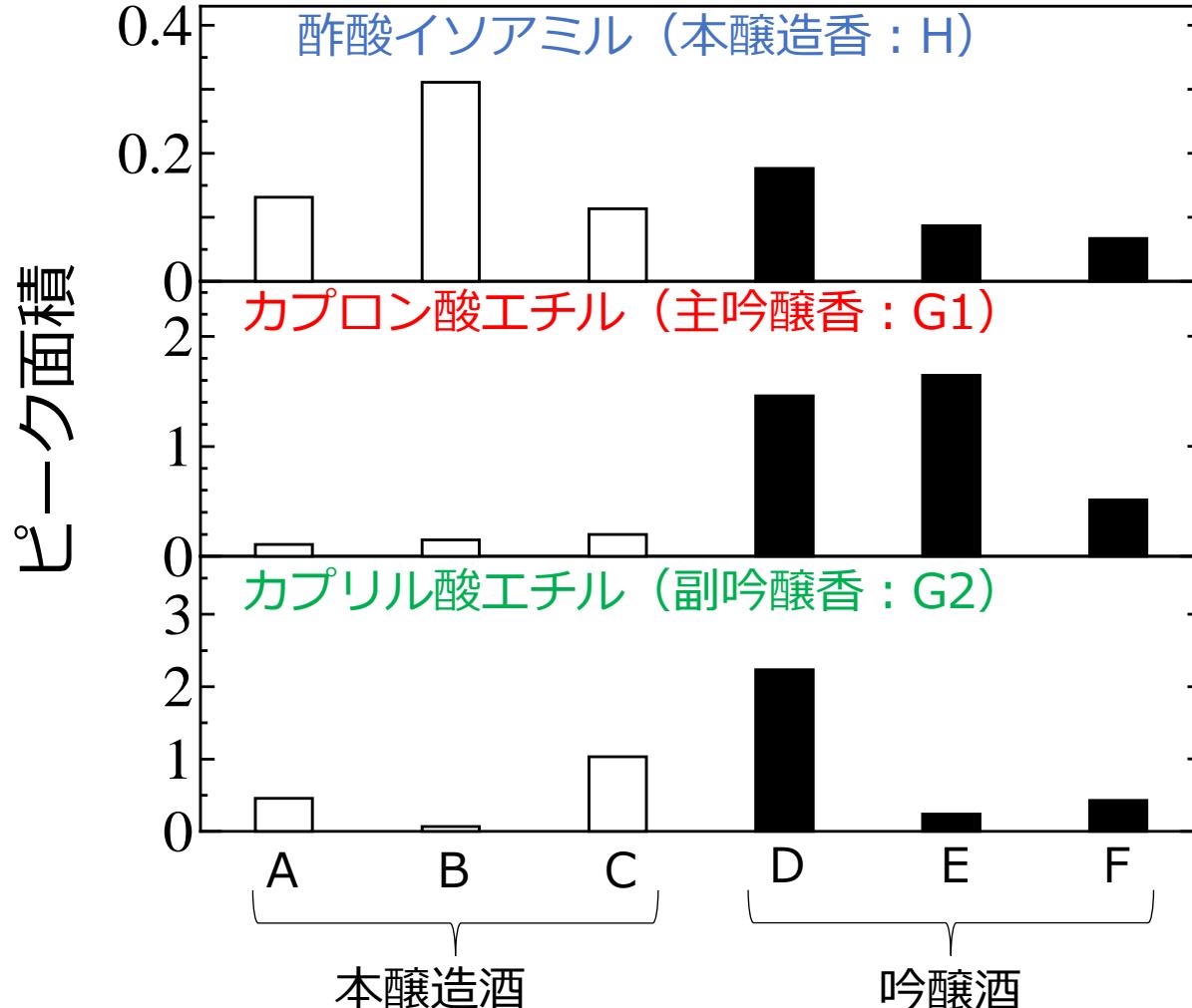


ペルチエ20°C設定 (清酒の規定)
台に置いて20分以上経過してから測定



- 1: 酢酸エチル、
- ②: 酢酸イソアミル(本醸造香)、
- 3: イソアミルアルコール、
- ④: カプロン酸エチル(主吟醸香)、
- ⑤: カプリル酸エチル(副吟醸香)

主要成分のピーク面積比較(銘柄の個性)



- 本醸造酒Bは、香気の大部分がHで銘柄中でも最大
- 吟醸酒Eは、G1が銘柄中最大
⇒これらは同一醸造者で、特徴的な香りを豊富に生成する技術力？
- 吟醸酒DはH、G1、G2を多く含む
⇒醸造専門家へのヒアリングで、2種類の酵母を使用していることを確認
- 昭和時代から本醸造酒に吟醸酒を調合した食中酒の実績

吟釀酒D(=勝山献)はIWCで金賞受賞



IWC(インターナショナルワインチャレンジ) 2019年 チャンピオン・サケを受賞 世界1位に！

世界最大規模・最高権威と評価されるIWC 2019のSAKEカテゴリーにおいて国内外432蔵 1500銘柄の出品酒中最高の酒・世界一の酒として勝山「献」が「チャンピオン・サケ」を受賞致しました。IWCのSAKEカテゴリーにおいて、純米・純米吟醸・純米大吟醸・吟醸・大吟醸・本醸造・普通酒・古酒・スパークリングの9部門に分け審査が行われ、勝山の「献」は優れた酒としての「ゴールド・メダル」と出品した純米吟醸部門の最高賞として「純米吟醸部門トロフィー」を獲得し、ファイナリスト入りを果たして出席したIWC授賞式会場において今年度の最高峰の酒、CHAMPION SAKE(チャンピオン・サケ)として発表されました。



フランスの日本酒品評会 KURA MASTER 2年連続最プラチナ賞受賞！

フランス人だけによるフランスの日本酒鑑評会KURA MASTER 2019では720銘柄が出品し、93名のトップソムリエによる審査で「純米吟醸・純米大吟醸部門」にて純米吟醸 勝山 献が最上位である プラチナ賞を受賞いたしました。



2019年度全米日本酒歓評会「吟醸部門」 準グランプリを受賞！

海外の品評会でも最も歴史の古い全米日本酒歓評会での厳正なる審査の結果、出店総数204蔵、計512の出品酒の中から各部門で最も高い評価を得た出品酒に授与されるグランプリ、準グランプリで勝山 献が吟醸部門で準グランプリを受賞しました。

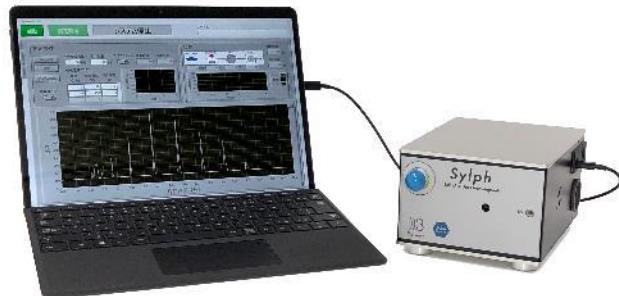


日本最大市販酒鑑評会 SAKE COMPETITION 2年連続日本1位獲得！

純米吟醸部門にて勝山 献が2015年、2016年の2年連続1位に選ばれました。SAKE COMPETITIONは全国新酒鑑評会へのアンチテーゼとして、飲んで美味しい一般市販酒による大きな意味を持つ鑑評会です。2017年では僅差で2位を受賞し3年連続の上位入賞を果しております。



醸造現場におけるオンサイト分析



杜氏が仕込みの効果を確認して記録、醸造方針決定の参考等に有用と期待
微生物（麹や酵母）との対話のDX化！

 CES 2023 INNOVATION AWARD PRODUCT

Palm sized Gas Chromatograph "Sylph"

By Ball wave Inc



Honoree

Mobile Devices & Accessories

Sylph is an ultra-compact, high-performance gas chromatograph for onsite chemical analysis of space and terrestrial environments. Unlike conventional gas chromatographs that are as large as dormitory refrigerators, the palm-sized Sylph weighs only about 2 kg (4.4 lb.) and is operable on mobile battery power – which makes gas chromatography accessible anywhere. Powered by our proprietary “Ball Surface Acoustic Wave (SAW) Sensor” (internationally patented), Sylph is as sensitive in detecting chemicals as state-of-the-art desktop gas chromatographs, measuring polar hydrocarbons down to the ppb order. Developed in collaboration with the Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA).

- 研究背景
 - ガスクロマトグラフ (GC) の原理と宇宙における用途
 - 革新的センサ : ボールSAWセンサの原理
- RFP5共同研究成果
 - 有人宇宙環境ガスモニタリングのための超小型GCの開発
 - 地上での事業展開
- 現在進行中の研究について
 - 新しい地上用途の検証 (ドローンへの搭載)
 - 宇宙実証に向けての研究

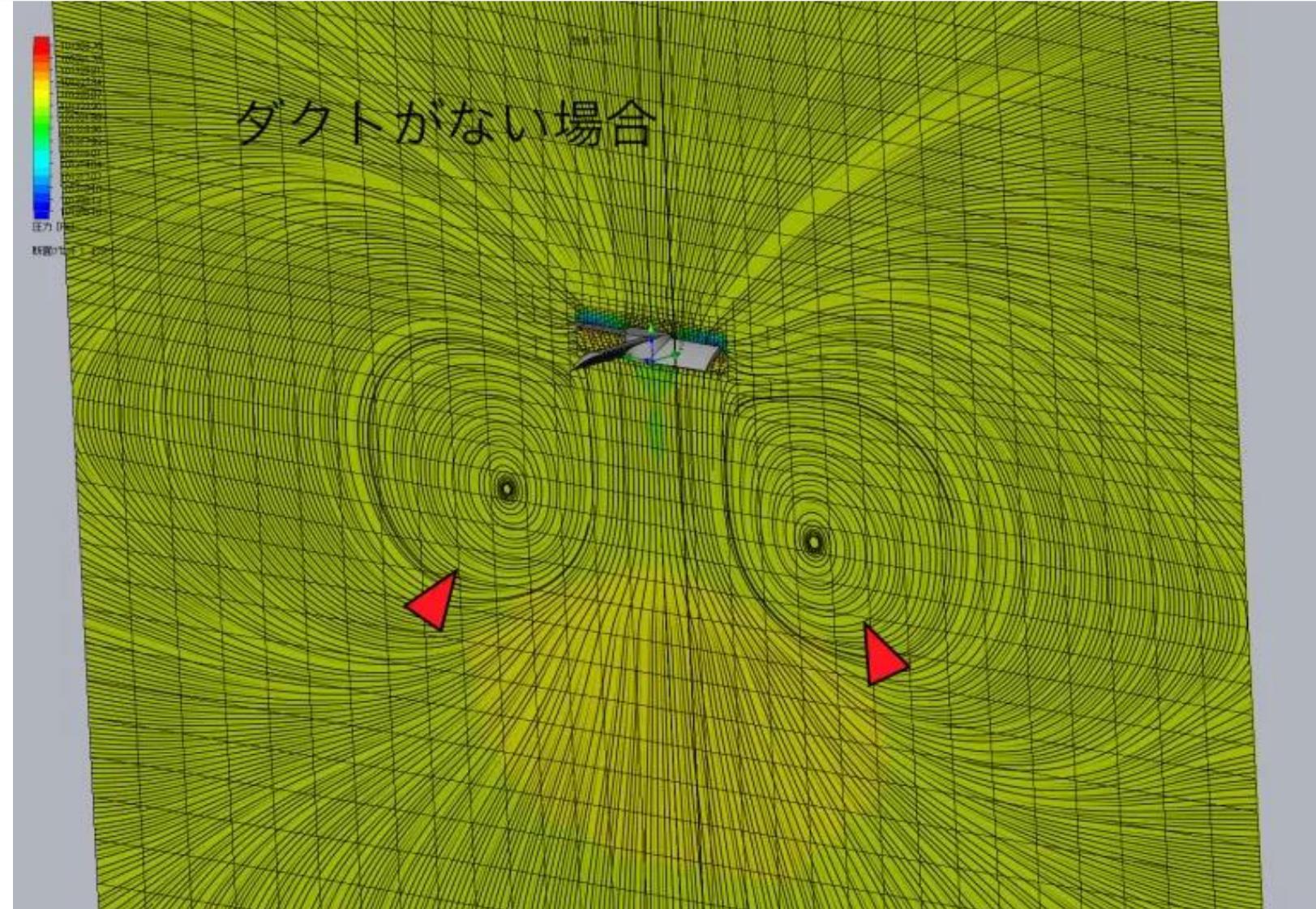
超小型GCの地上利用用途



プラントの管理における課題



- ・ 化学プラントやエネルギー プラントの安全で効率の良い運転には、頻繁な点検による管理が必要
- ・ しかし、プラントには高所、高温または危険ガスを放出するため人が近づけない場所が多い
- ・ ドローンに搭載したカメラによる観察や、放射線センサ・赤外線センサ等による計測が行われているが、異常の発見にはプラント各部のガスの組成分析が必要
- ・ この目的には、超軽量ガスクロマトグラフが必要（最大積載荷重4kg以下）

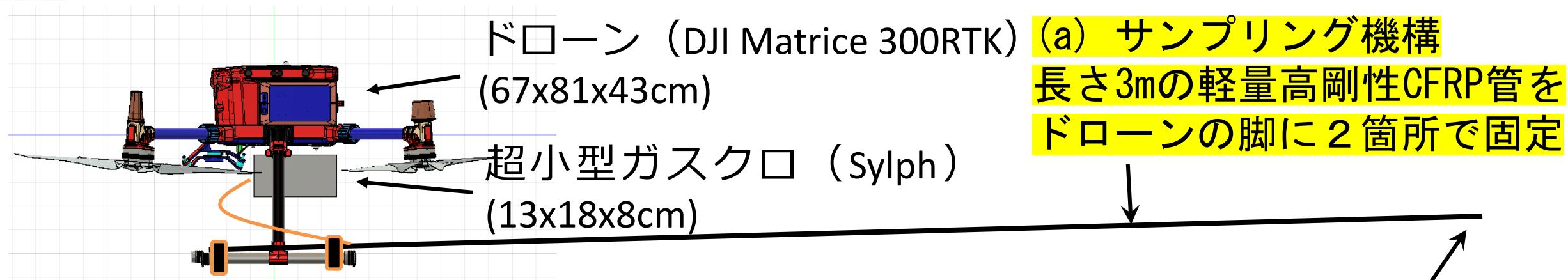


課題：ドローンのプロペラが発生する強い気流（後流）によって、捕集するガスが乱されて、検出感度・精度が低下する

対策

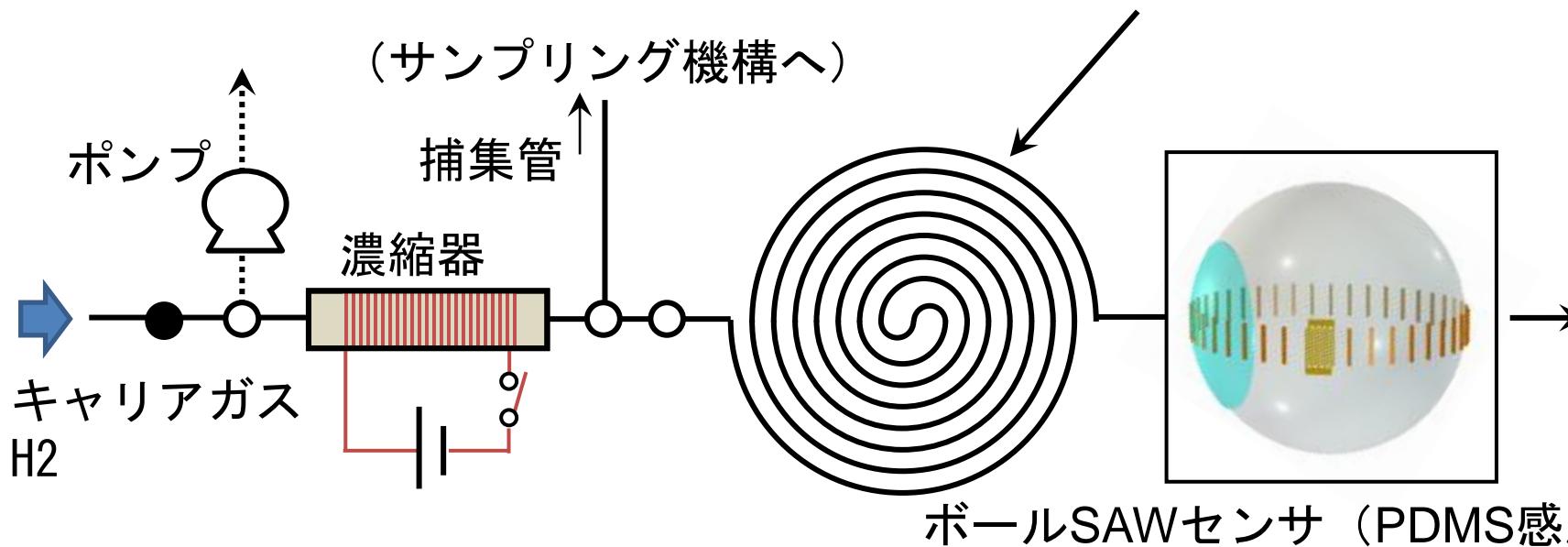
- (a) 後流を避ける。
- (b) 短時間に捕集・分析

ドローンへの搭載のための対策

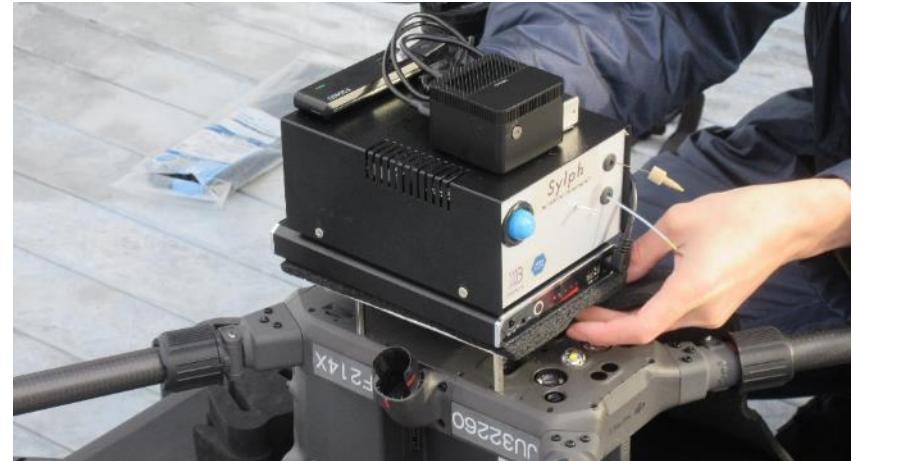


(b) 短時間の分析が必要なので、カラム長を通常の
30mから10mに変更して分析時間を1/3に短縮

捕集位置
・後流の影響小
・精密制御可能



ドローンに搭載した超小型GC



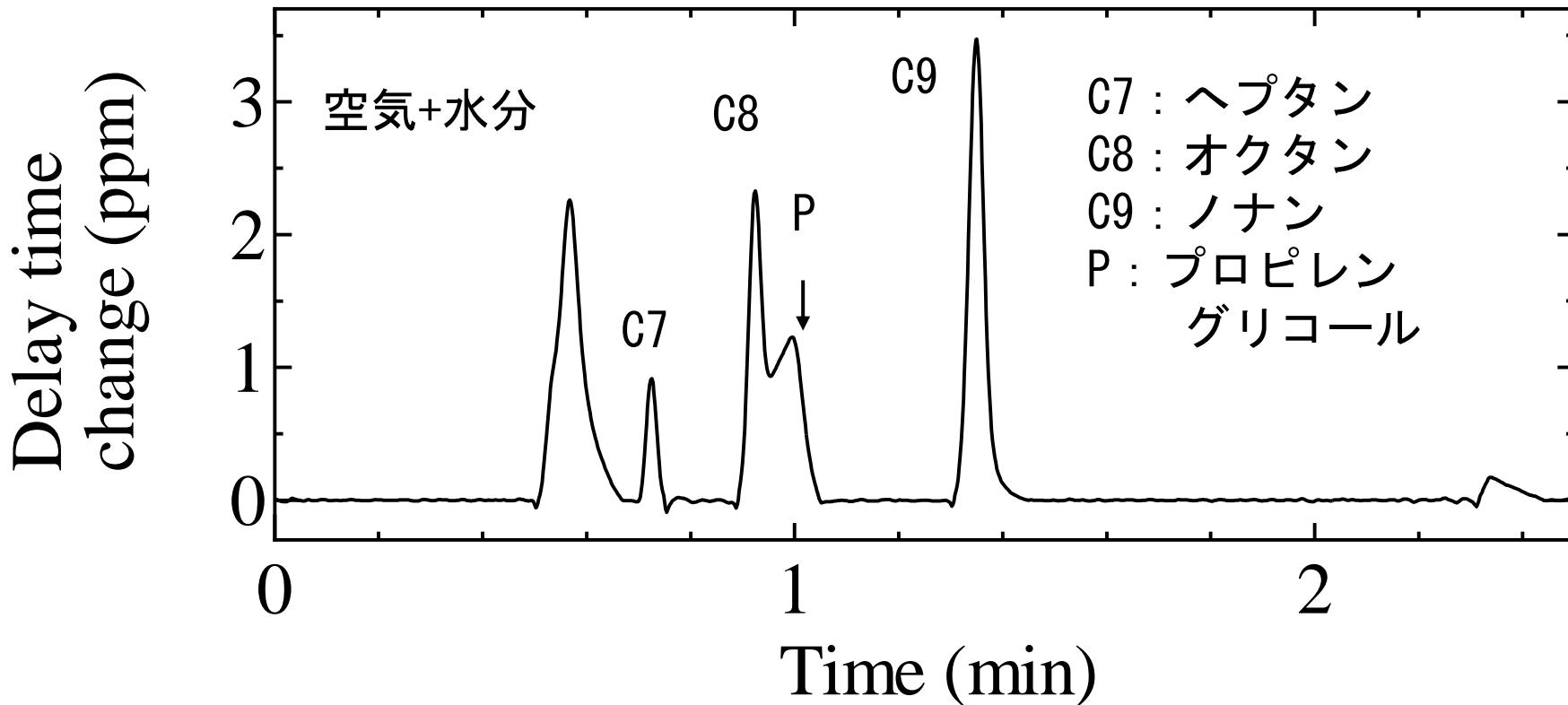
携帯電話回線を使う通信モジュールにより、飛行中に捕集と分析を行い、データを受信できる。
ドローン運行：株式会社JDRONE



))3 <1>煙突が放出する試験用ガスの分析（捕集30秒）



煙突が放出する試験用ガスの分析結果



検量線によるノナンの推定濃度は17ppmv (100万分の17)

検出信号のノイズ小さい (信号対雑音比S/N>20)

⇒飛行中の検出下限濃度<1ppmv (捕集時間0.5 min)

参考 実験室でのキシレン検出下限濃度 0.005ppmv (捕集時間10min)

Iwaya et al. ICES-2022-172 (環境科学国際会議論文)



- ・ヘプタン、オクタン、ノナンはプラントで通常検出される石油成分

- ・プロピレングリコールは、グリセリンを銅系触媒の元で加水分解して製造、通常のプラントの正常運転では発生しない

- ⇒・本分析はプラントの異常ガスを検出できる可能性を示す

① 有人宇宙環境ガスモニタリング

…キャリアガスを水素から安全性の高い空気に変更

探査ハブで宇宙実証研究について検討中
(クロスマポイントメント)

② 惑星探査におけるオンサイト分析

…質量分析計 (MS) との融合 (可搬型GC-MSの開発)

宇宙研 斎藤先生

| | 開発項目 | 有人宇宙 | 惑星探査 | 事業展開 (宇宙/地上) |
|---|------------|------|------|-----------------|
| ① | 空気キャリア | ○ | ↔ | |
| | 安全審査対応 | ○ | ↔ | |
| ② | MSとの接続 | | ○ | ○ |
| | サンプルの前処理など | | ○ | ○ |

通常のGCの高度化
であり、地上用途の
応用先が想定可能

有人宇宙関係での事業展開のアイデア募集中
例えば、有人与圧ローバーへの適用方法
空気キャリアGCの地上用途 など

1. 可搬型ガスクロマトグラフには、惑星探査におけるオンライン分析や有人宇宙環境ガスモニタリングとしての用途がある。
2. RFP5の共同研究では、球状素子の弾性表面波を利用した革新的なセンサ：ボールSAWセンサを用いて、1Lサイズの超小型ガスクロマトグラフを開発した。
3. 宇宙機における空中汚染物質から選定した12種の混合ガスの分析に成功し、180day-SMACsより十分に低い検出限界を示した。
4. 地上での応用のため手のひらサイズのGCを開発し販売を開始した。最近ではドローンへの搭載の実証試験に成功した。
5. 現在、有人宇宙環境での実証研究を目指している。

A photograph of a sunset or sunrise over a dark, hilly landscape. The sky is a warm orange and yellow, transitioning to a darker blue at the horizon. The horizon line is slightly curved, and the overall atmosphere is serene and contemplative.

Beyond the Wave



Ball Wave Inc.