

A glowing orb, possibly a planet or a light source, sits on a dark, reflective surface. The background is a soft, out-of-focus sunset or sunrise, with the sun low on the horizon, creating a warm, golden glow. The orb itself is bright and has a lens flare effect, suggesting it is a light source or a highly reflective object.

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

ボールウェーブ株式会社 取締役
東北大学名誉教授

山中一司

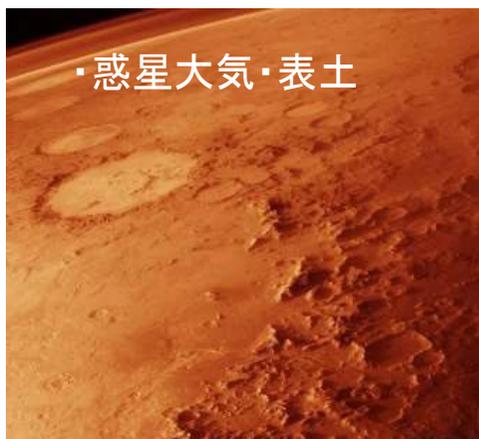
RFP5 多種類の揮発性物質に対する 高感度・高精度な可搬型ガスクロマトグラフ 2019年度～2021年度

山中一司1, 赤尾慎吾1, 岩谷隆光1, 岡野達広1, 竹田宣生1, 塚原祐輔1, 大泉透1,
福士秀幸1, 菅原真希1, 辻俊宏1, 田中智樹1, 武田昭信1,
島明日香2, 松本聡2, 菅原春菜2, 星野健2, 坂下哲也2
(1ポールウェーブ, 2宇宙航空研究開発機構)



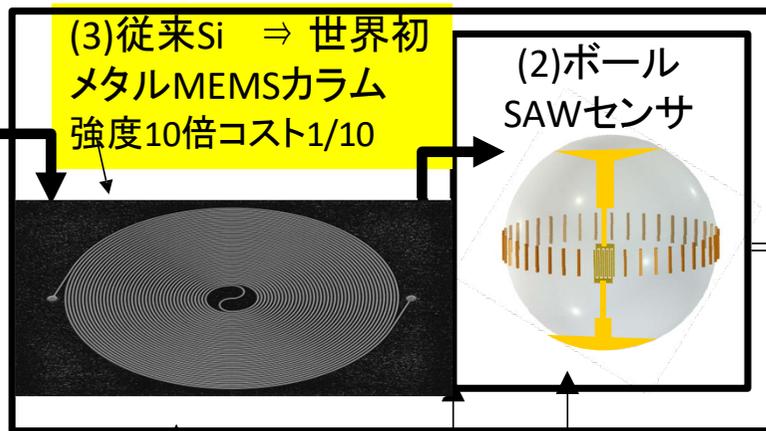
- ・惑星大気や表土中に存在する揮発性物質の同定と定量を行い、生命活動や資源採掘の可能性を探り、リターン試料の採取場所や量の最適化に用いる検出限界1ppb程度の可搬型ガスクロマトグラフ(Gas Chromatograph)を開発する。
- ・地上利用においては、天然ガス、リチウム電池材料の放出ガス、生鮮食品や食品油などの劣化成分、シックハウスガス、生体ガスの分析など、工業、農林水産業、ヘルスケアの事業化基盤を確立し、環境マップ作成など新事業分野を開拓する。

超小型可搬型ガスクロマトグラフ(PGC)によるオンサイト分析



キャリアガス

ガス濃縮器



環境中の微量有害ガス分析(有人宇宙ステーション含む)



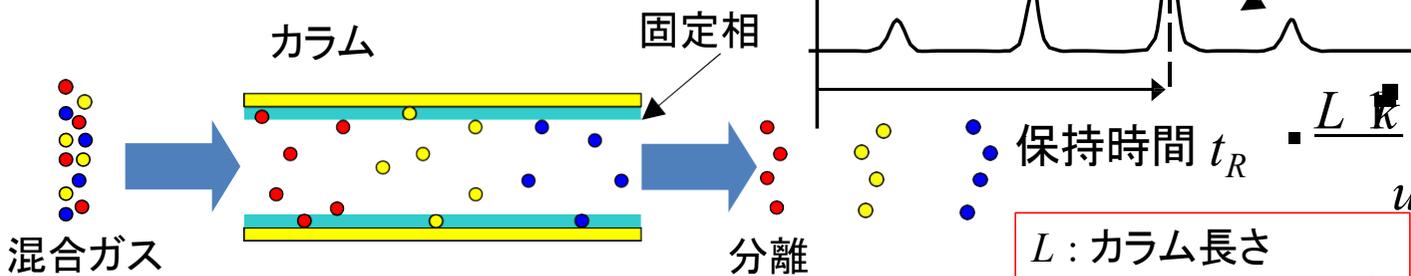
食品の香気分析

ポンプ・バルブ
コントローラ

クロマトグラム

(1)小型
軽量電子回路・

(4)ガス再利用
カラムスイッチング
⇒
定量分析

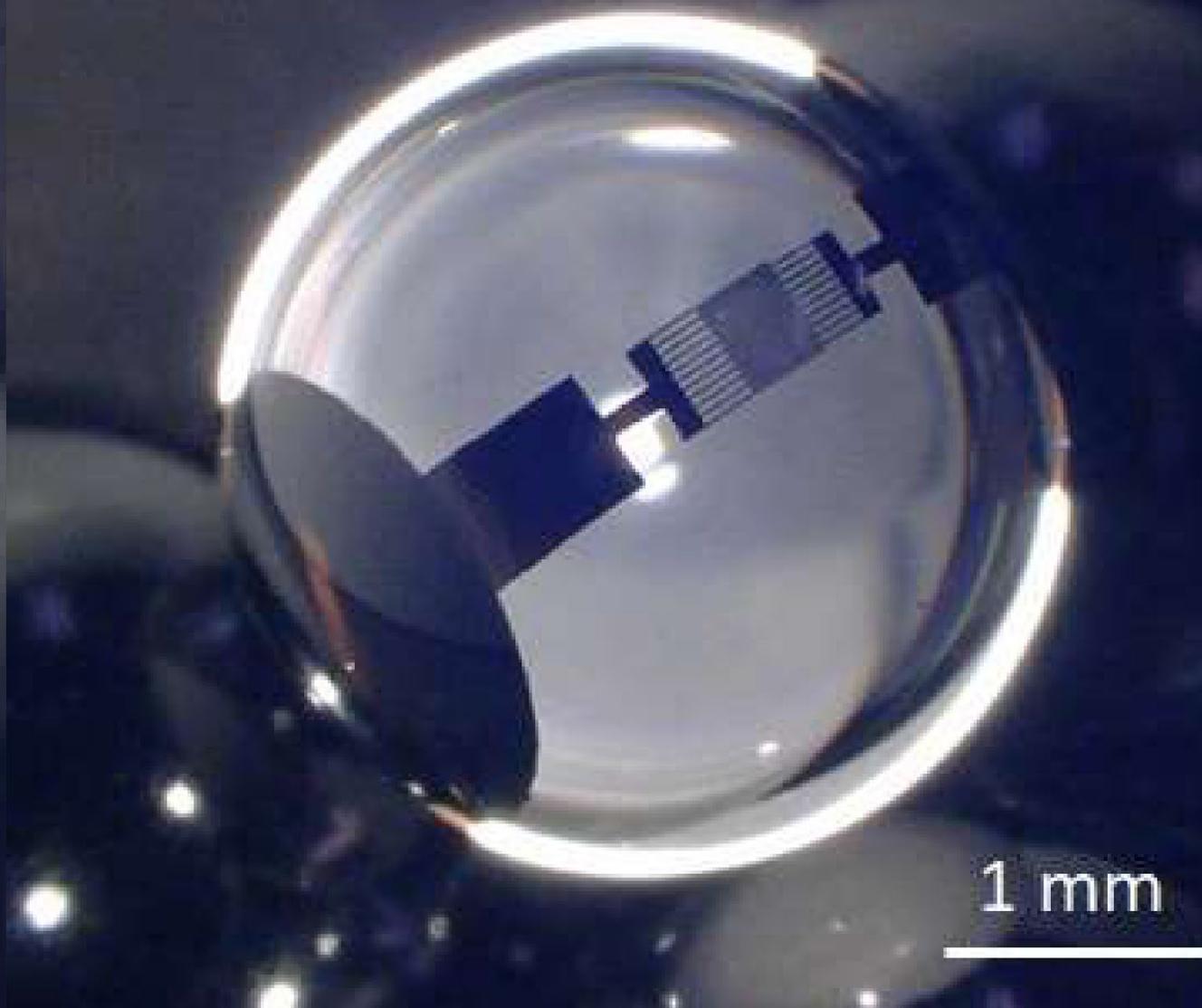


ガスごとに気相から固定相に溶解する分配比が異なるためカラム通過時間(保持時間)が変化

L : カラム長さ
 u : キャリアガス流速
 k : 分配比

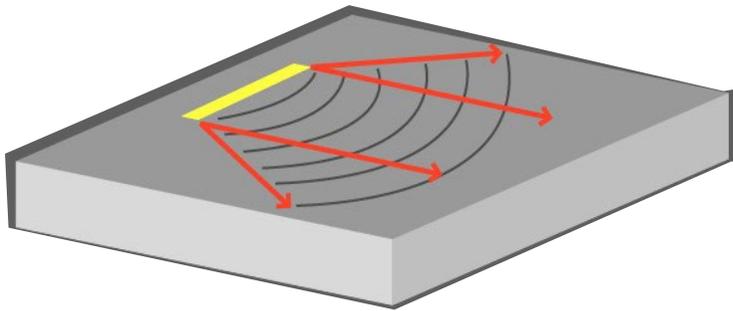
2010 Sensor Device
国際会議
最優秀論文賞受賞

革新的センサ: ボールSAWセンサ

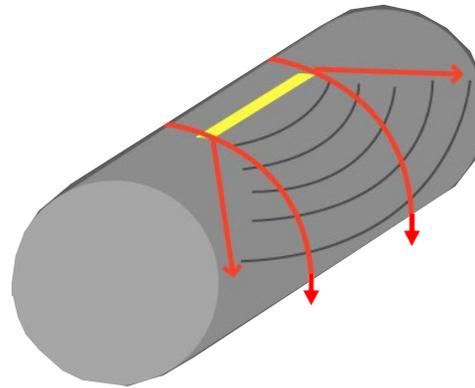


なぜ球か？

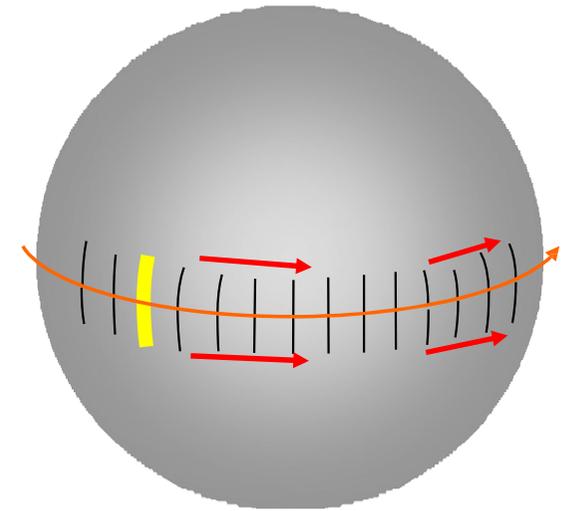
平面



円柱



球



波は広がって弱くなる
(回折: 物理学の常識)

波が広がらないで何回
も回る
(無回折長距離伝搬)

ボールSAWセンサの特徴

圧電結晶球
Z軸
弾性表面波 (SAW) の伝搬
感応膜
ガス分子
すだれ状電極
 $a = \sqrt{\lambda D}$
(λ : 波長, D : 直径)

多重周回波形 (高周波パルス)
差が分かりにくい
1 2 3 100周
差がはっきり分かる
1周の伝搬時間
100周の伝搬時間
ガス無
ガス有
ガス無
ガス有

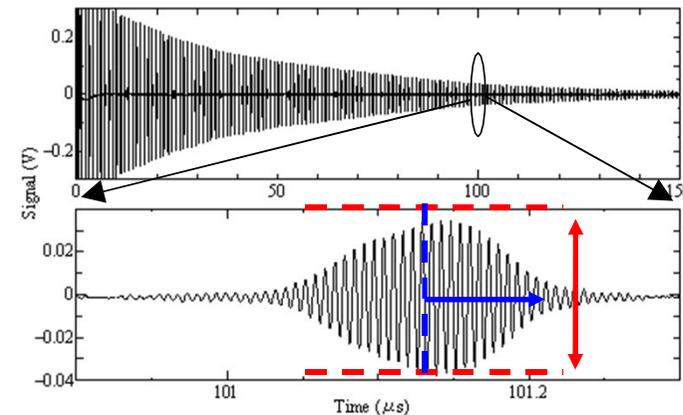
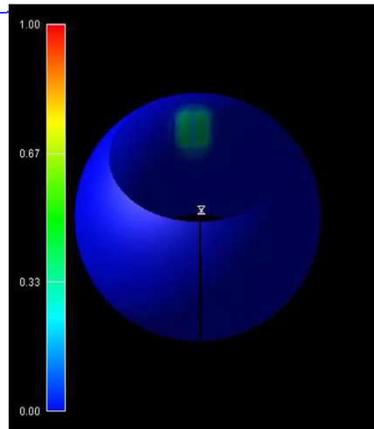
ボールSAWセンサ
0.5mm

すだれ状電極
200nm

- ▶ 感応膜がガスと反応するとSAWの伝搬時間が変化
- ▶ 100周の多重周回後には、その差が**100倍に拡大**
- ▶ **単一素子で初めて10ppm-100%の水素ガス検出を実現**

the 100th turn

物理学の常識を破る波動の**長距離伝搬現象**を発見し(従来の100倍以上)、**超高感度**な超音波ガスセンサ(ボールSAWセンサ)を開発。



ボールSAWガスクロマトグラフ

- ポータブル・ガスクロマトグラフ (PGC):

- 3つのオリジナル技術

- 超小型濃縮器

- メタルMEMSカラム

- ボールSAWセンサ

によって、

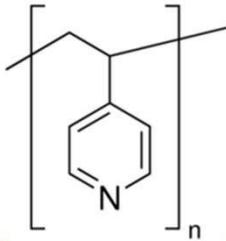
手のひらサイズで大型機並みの機能を持つPGCを開発した。



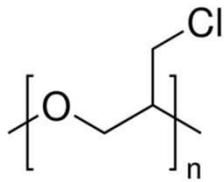
680mm × 510mm × 490mm, 49kg

感応膜作製

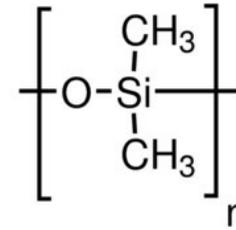
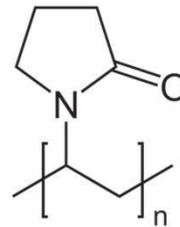
Poly-4-vinylpyridine (P4VP)



Poly-epichlorohydrin (PECH)



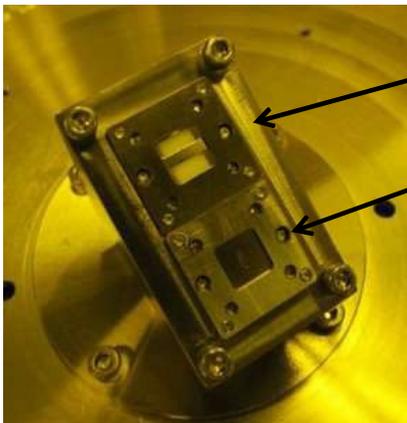
Poly-N-vinylpyrrolidone (PNVP)



- ・PDMS: 非極性物質に高感度 (ガスクロマトグラフ用固定相)
- ・PNVP: 極性物質に対して高感度

スパッタリング法

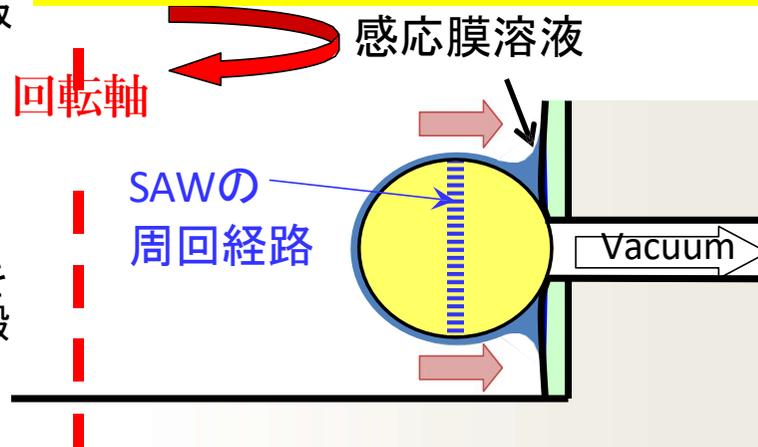
PdPt(水素), WO₃(H₂S, SO₂用),
SnO₂(CH₄, C₂H₄用)
スパッタ装置用成膜台



膜厚測定用平板
セット位置
ボールセット
位置
マスクでボール
上の成膜位置を
制御しSAW伝搬
経路上に成膜

軸外スピコート法[*]

・遠心力がせん断力として作用し、感応膜溶液が SAWの周回経路から効率的に排出されるため、感応膜は薄く均一になる⇒高感度化

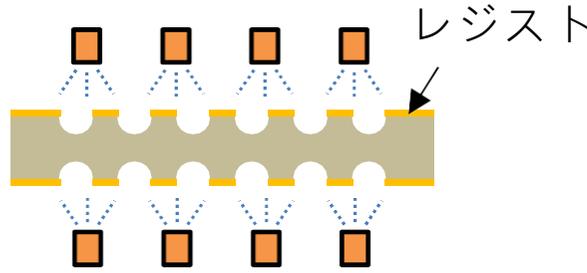


[*] K. KOBARI, Y. YAMAMOTO, M. SAKUMA, S. AKAO, T. TSUJI, K. YAMANAKA, Jpn. J. Appl. Phys., 48(7), (2009), 07GG13-1-6

三層接合流路の作製

作製工程

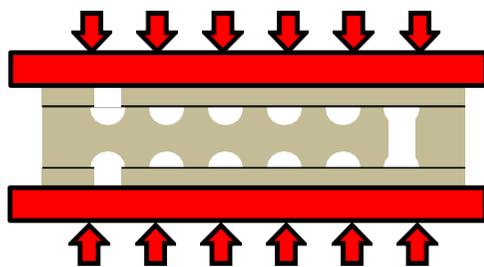
1. ウェットエッチング



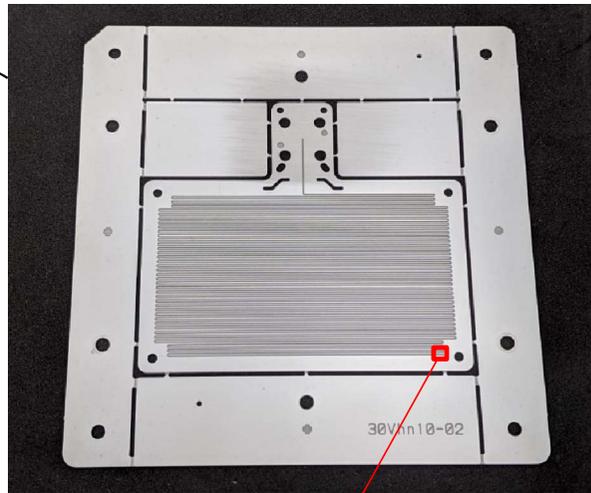
2. ドリル加工



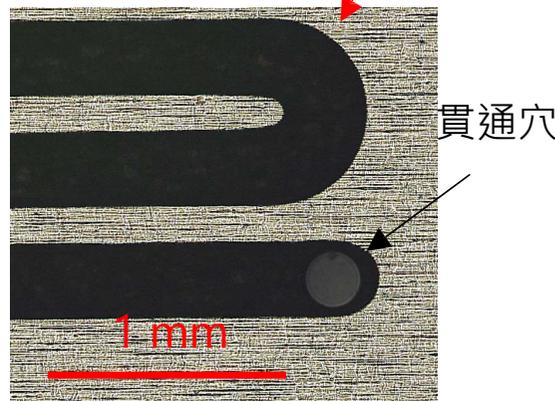
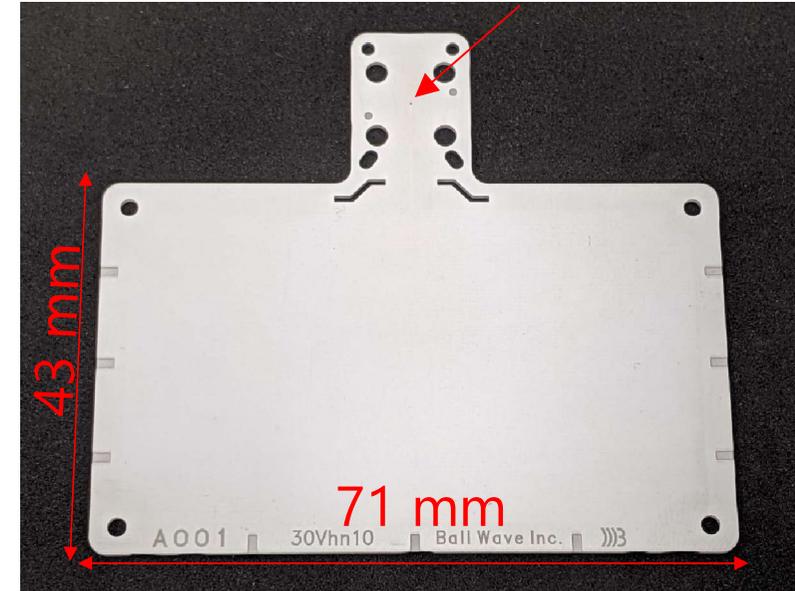
3. 拡散接合



エッチング後



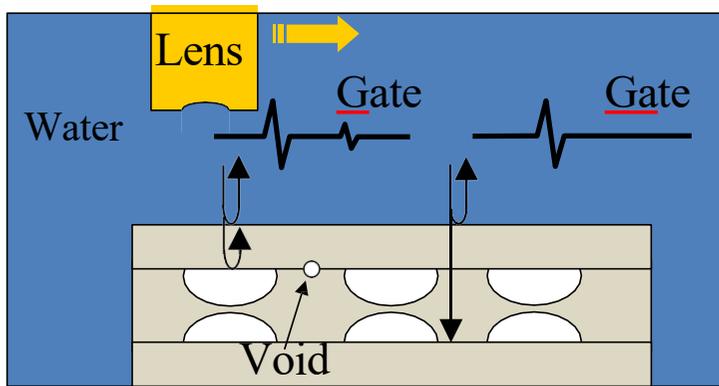
拡散接合後



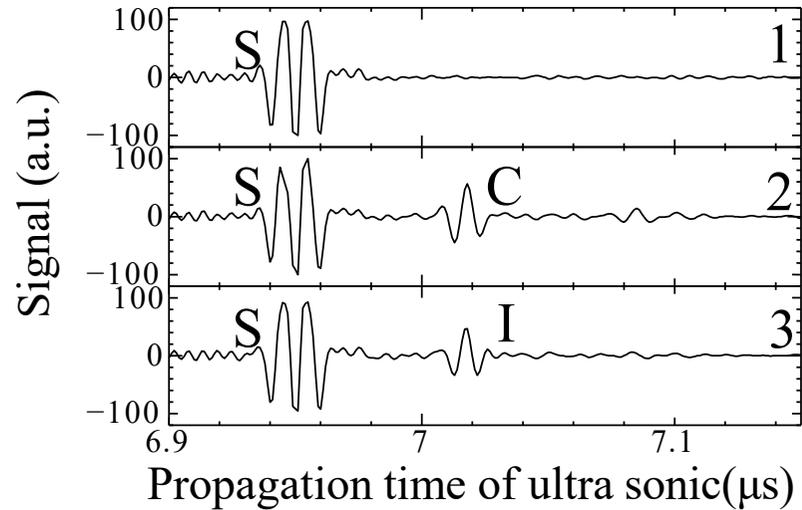
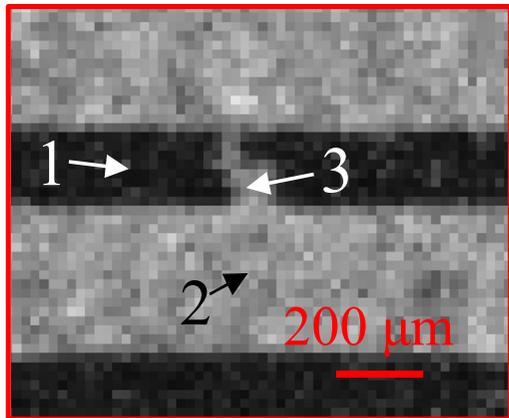
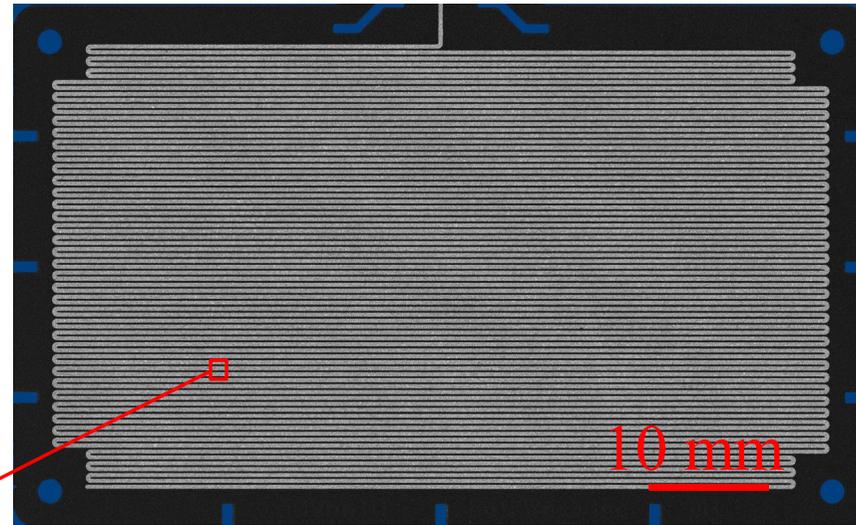
三層構造とすることで
71×43mmのサイズで10mの流路を実現

超音波顕微鏡を用いた非破壊検査

Schematic diagram of acoustic microscopy



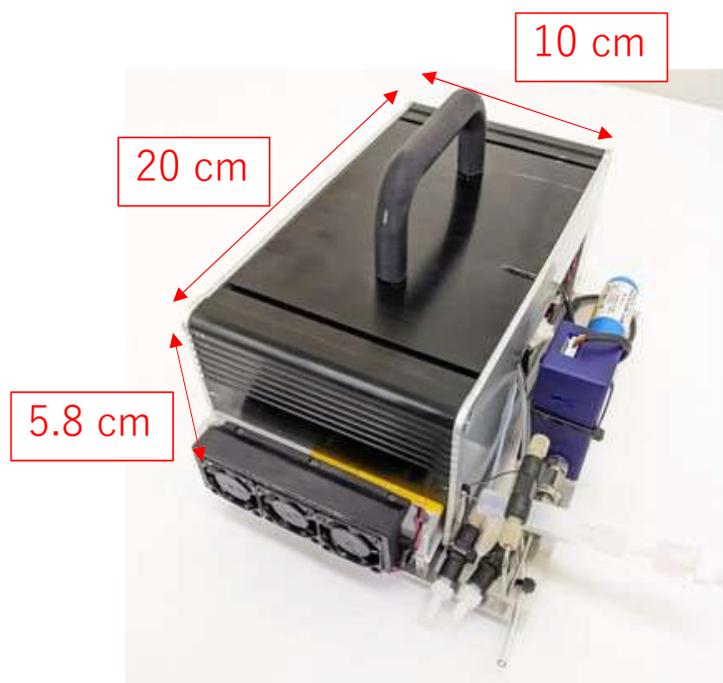
Acoustic image (200 MHz)



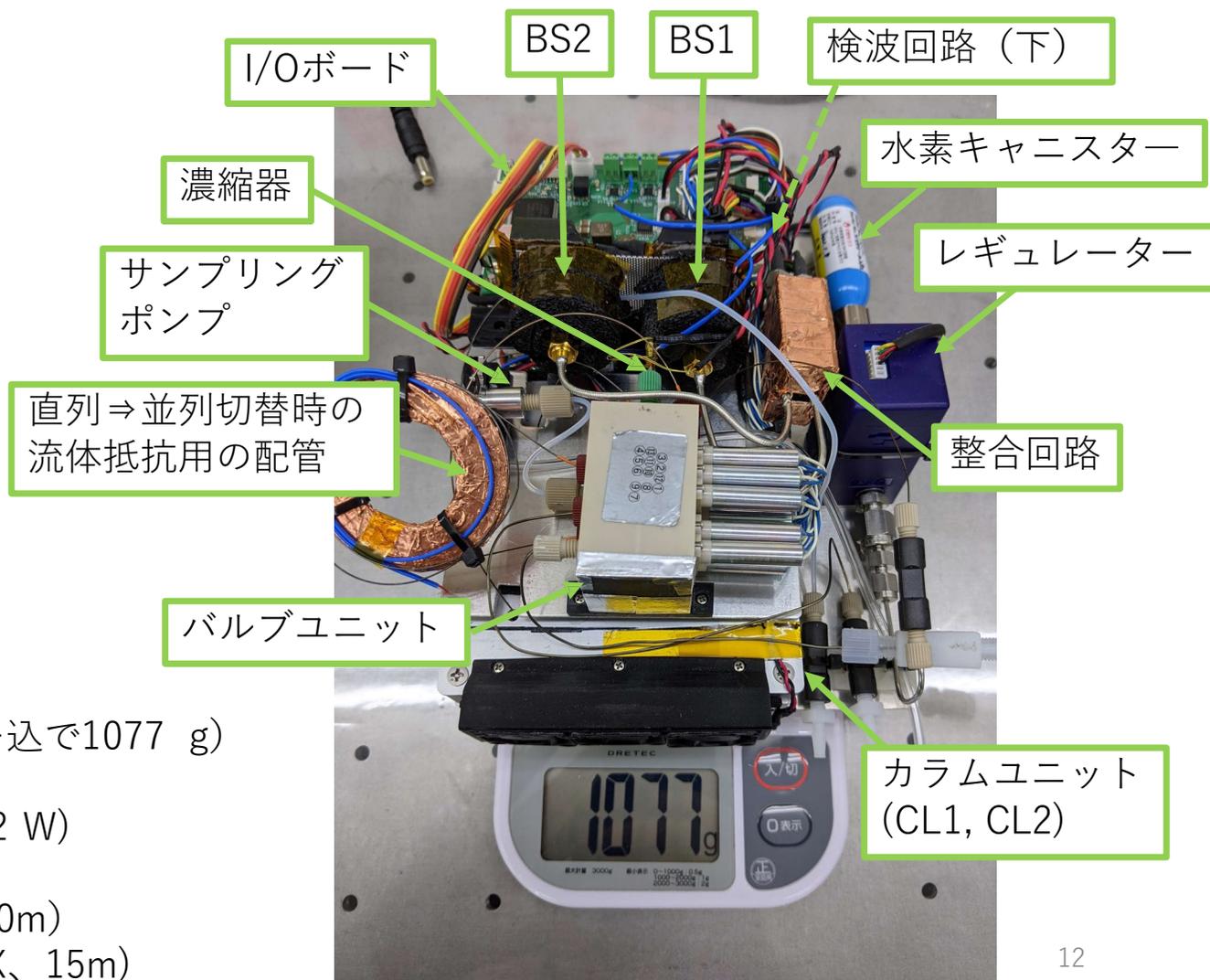
環境計測

空気の安全・安心の保証

リッターGC (LGC)

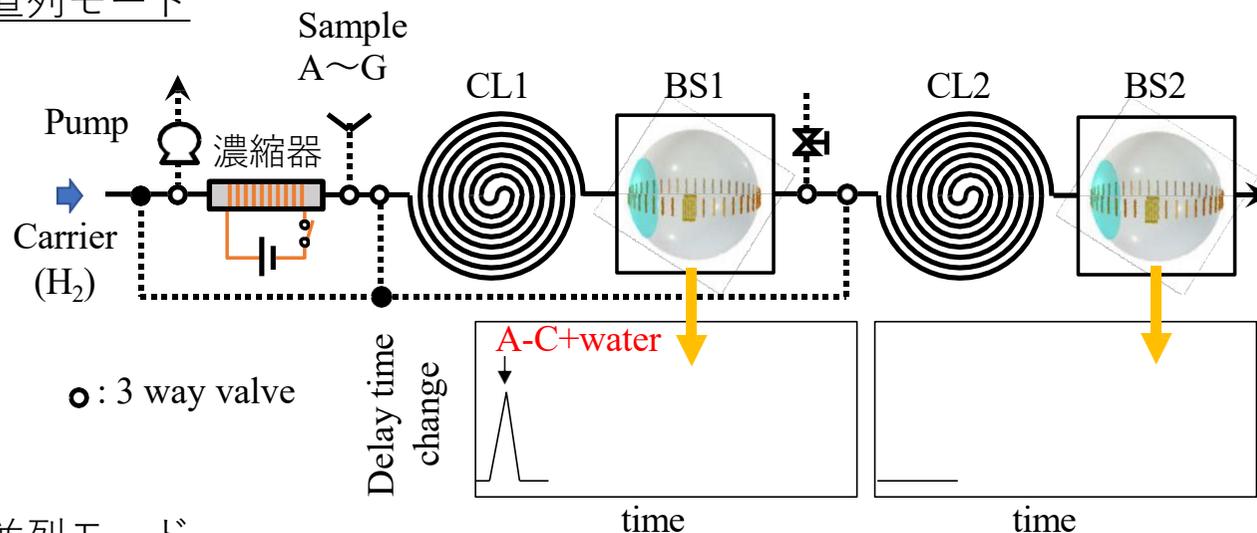


- 本体重量：750 g
※水素キャニスター、レギュレーター込で1077 g)
- サイズ：10×20×5.8 cm (1.16 L)
- 消費電力：測定時平均17 W (MAX: 42 W)
- カラム
CL1：メタルMEMSカラム (1701、20m)
CL2：メタルソレノイドカラム (WAX、15m)



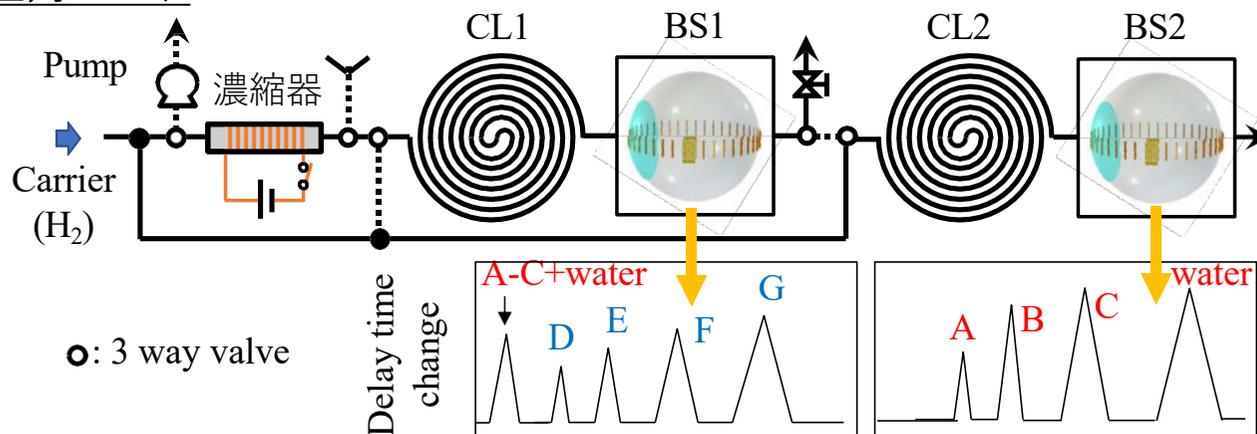
ガス直進法

直列モード



- 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

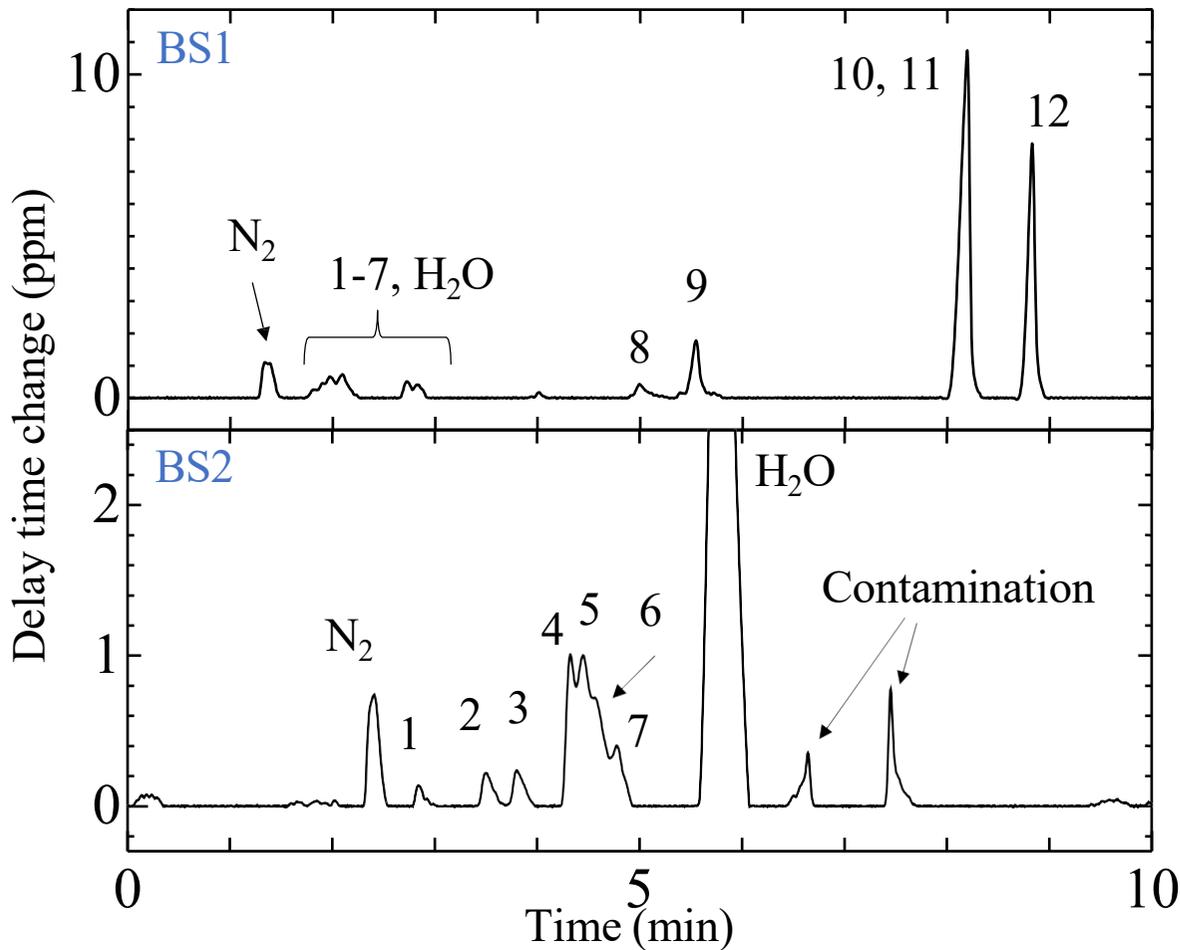
並列モード



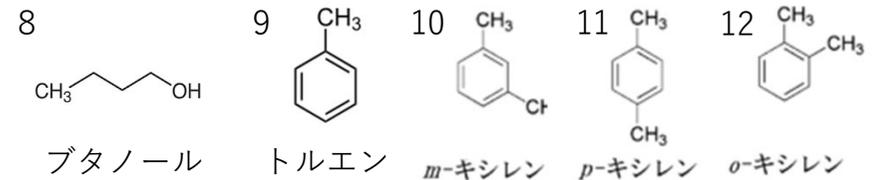
- D~GはCL1で分離されBS1で検出される
- A~Cと水はCL2で分離されBS2で検出される

環境中の有害ガス10種混合ガスの分析

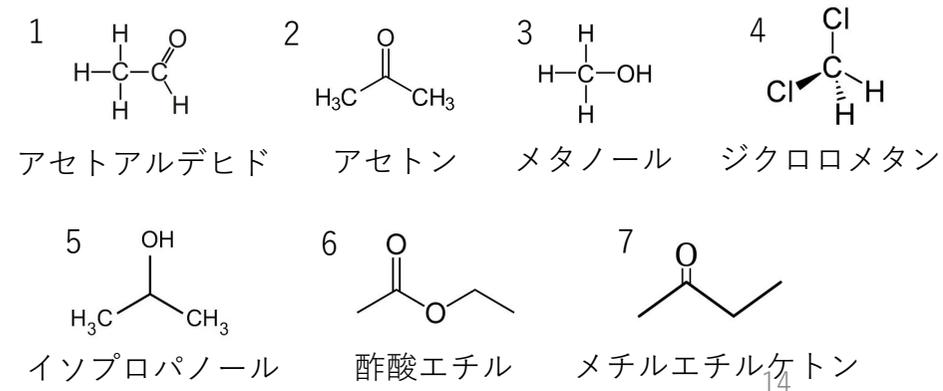
試料濃度：各2 ppmv、捕集量：125 ml (5分)



- 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)

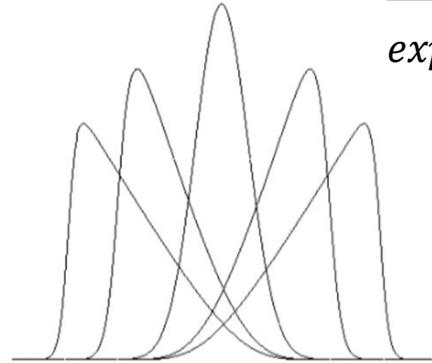


重なったピークのピーク面積の推定

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

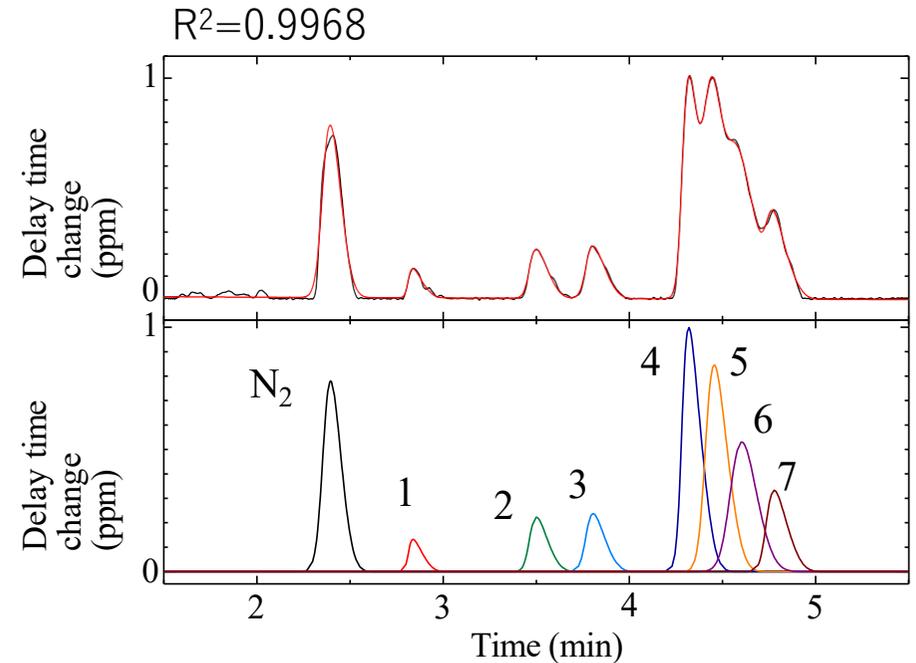
$$f(t) = \frac{\frac{a_0 a_2}{a_1 a_3 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t - a_1}{a_2}\right)^2\right]}{\frac{1}{\exp\left(\frac{a_1 a_3}{a_2^2} - 1\right)} + \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - a_1}{\sqrt{2} a_2}\right)\right]}$$



a_0 = area t: 時間
 a_1 = center (>0)
 a_2 = width (>0)
 a_3 = distortion (≠0)

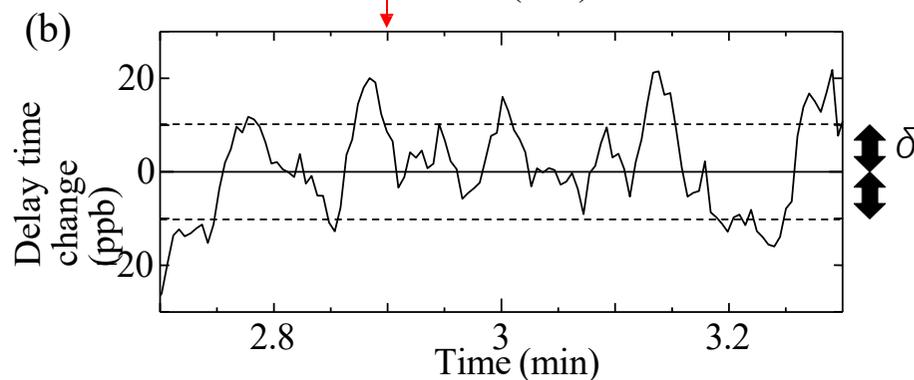
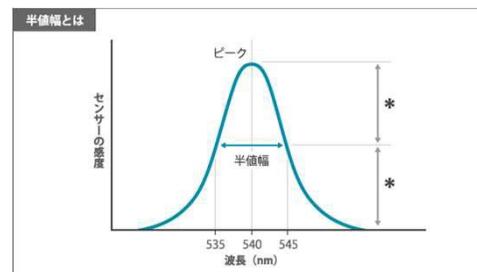
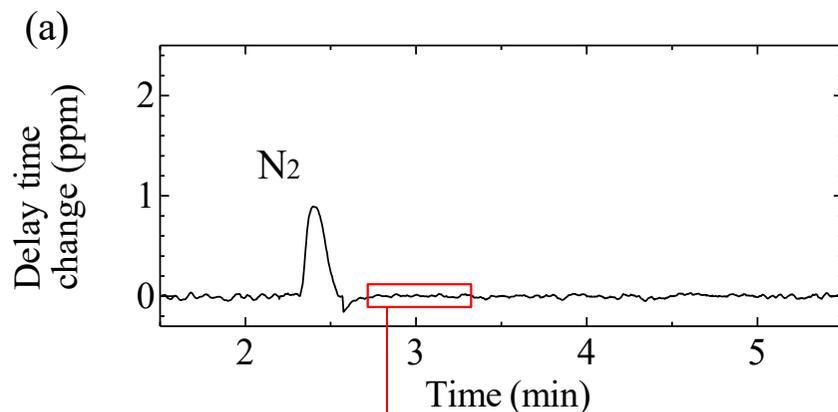
クロマトグラムのリーディングやテーリングしたピークに適用可能

※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	15
7	Methylethylketone	45.526	

標準偏差 σ の推定 (ブランクにおける疑似ピーク面積)

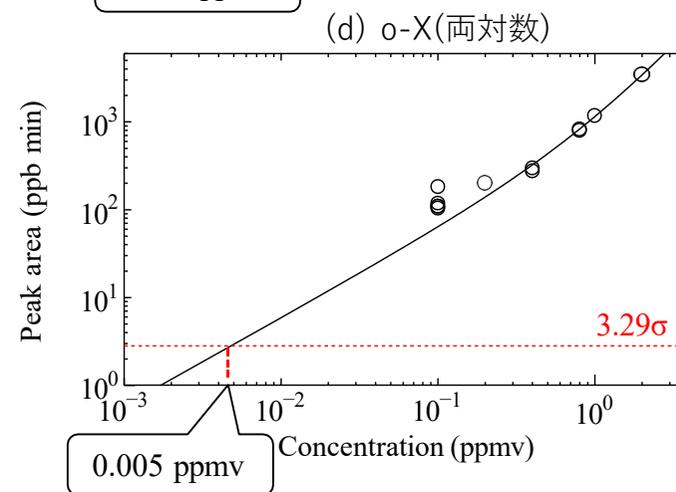
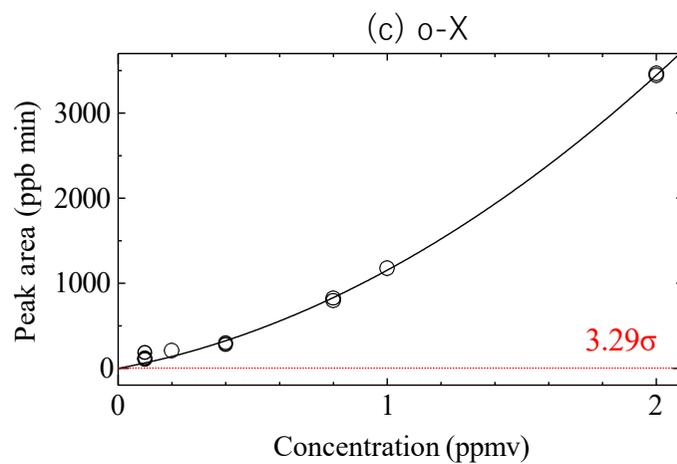
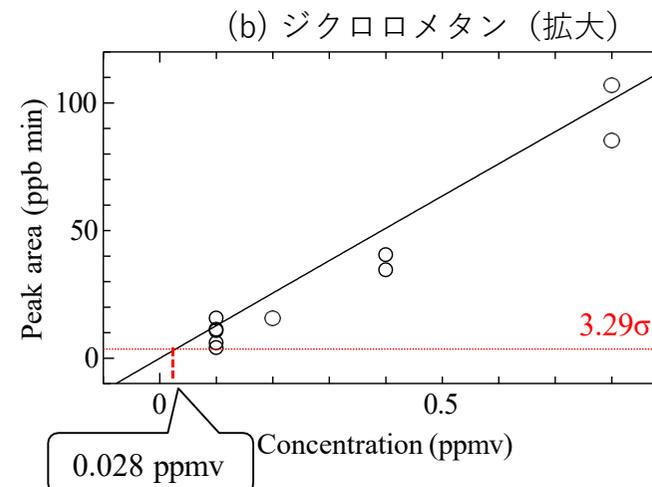
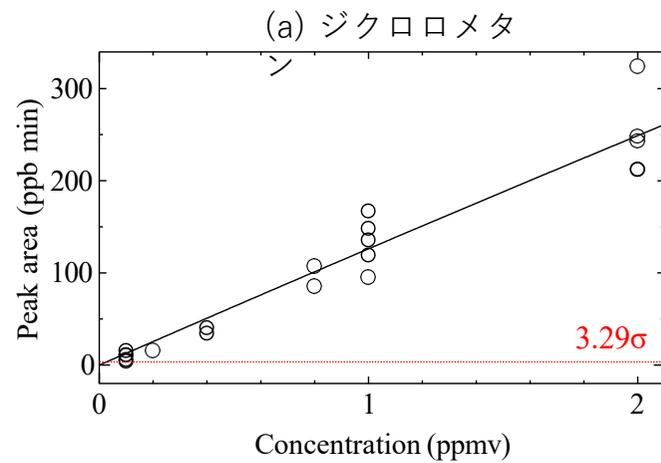


$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x - \bar{x})^2}$$

$$\sigma = \delta \times \text{fwhm}(\text{ピーク半値幅})$$

※fwhmは実際のクロマトグラムにおける各成分のピーク半値幅を利用

検出限界の推定



各成分の許容濃度と検出限界

Gas	Spacecraft maximum allowable concentrations (SMAC)						Allowable concentrations in the working environment indicated by the Japan Society of Occupational Health	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	—	50	0.231	0.400
Acetone	500	200	22	22	22	—	200	0.091	0.400
Methanol	200	70	70	70	70	23	200	0.235	0.100
Dichloromethane	100	35	14	7	3	1	50	0.028	0.300
2-propanol	400	100	60	60	60	—	400	0.027	0.500
Ethyl acetate	—	—	—	—	—	—	200	0.036	0.300
Methylethylketone	50	50	10	10	10	—	200	0.045	0.300
n-butanol	50	25	25	25	12	12	50	0.062	1.000
Toluene	16	16	4	4	4	4	50	0.027	0.900
o-, m-, p-xylenes	50	17	17	17	8.5	1.5	50	0.005	0.400

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

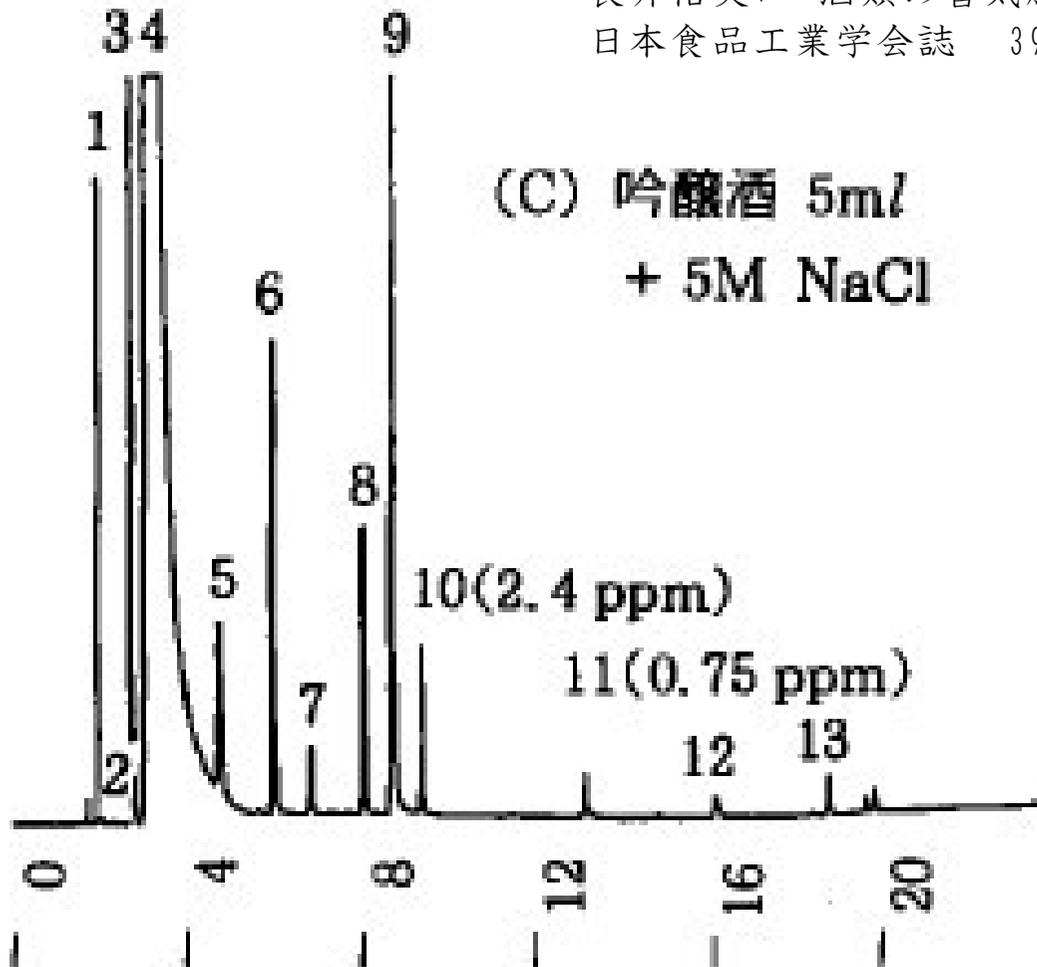
SMACで既定される濃度範囲や産業衛生学会が定める作業環境の許容濃度よりも十分に低い

食品産業におけるその場分析

醸造品(醤油・酒類)の香気成分

本醸造酒・吟醸酒の分析

長井裕美* 酒類の香気成分分析におけるヘッドスペースGC法の改良：
 日本食品工業学会誌 39, 264 (1993) *島津製作所京都分析センター



- | | | |
|----|---------------|-----------------------|
| 1 | アセトアルデヒド | |
| 2 | アセトン | |
| 3 | 酢酸エチル | |
| 4 | エタノール | |
| 5 | n-プロパノール | |
| 6 | イソブタノール | |
| 7 | 酢酸イソアミル | ←バナナのような香り
(本醸造香) |
| 8 | 酢酸 n-アミル (IS) | |
| 9 | イソアミルアルコール | |
| 10 | カブロン酸エチル | ←リンゴやメロンの香り |
| 11 | カプリル酸エチル | ←(主吟醸香) |
| 12 | カプリン酸エチル | ←パイナップルやアプリ
コットの香り |
| 13 | ラウリン酸エチル | ←(副吟醸香) |

6種類の清酒試料

	本醸造酒A	本醸造酒B	本醸造酒C	吟醸酒D	吟醸酒E	吟醸酒F
						
銘柄	親父の小言	THE SHOT 艶めくりッチ	澤乃泉 生貯蔵酒	勝山 献	THE SHOT 華やぐドライ	又兵衛
製法	本醸造酒	本醸造酒	本醸造酒	純米吟醸	大吟醸 生詰	吟醸
精米歩合	65%	70%	65%	50%	50%	50%
アルコール分	15%	15~16%	15~16%	16%	15~16%	16.1%

吟醸酒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年度全米日本酒飲評会「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飲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。

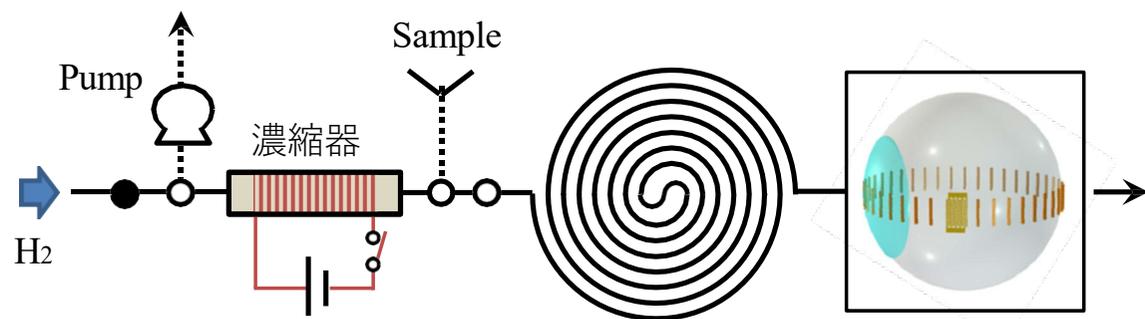
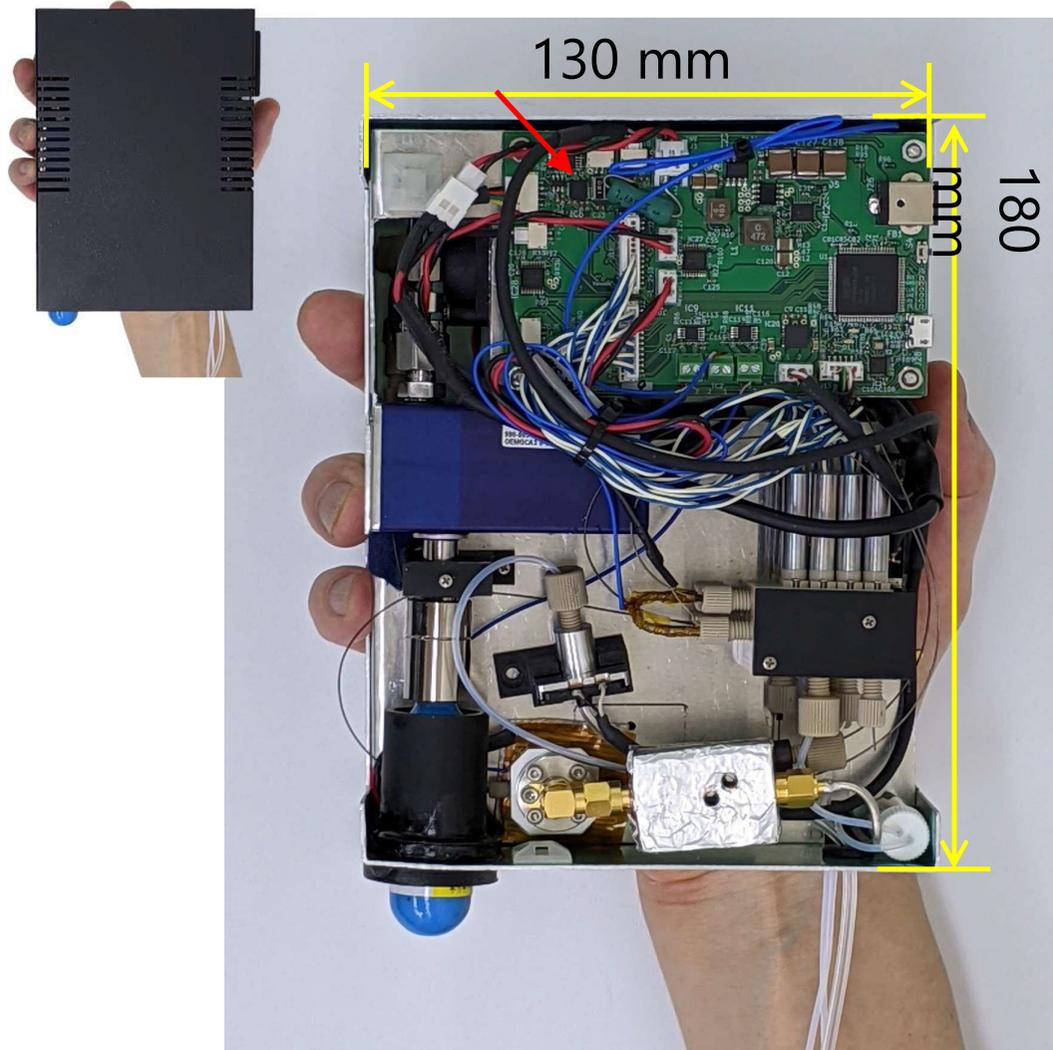


日本最大市販酒鑑評会 SAKE COMPETITION 2年連続日本1位獲得!

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。



手のひらサイズGC プロトタイプ: Sylph



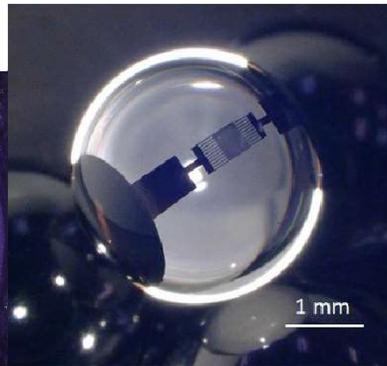
カラム固定相 polyethylene glycol (PEG)	感応膜 5%diphenyl-95%polydimethylsiloxane (PDMS)
-------------------------------------	--

サイズ: 130 × 180 × 80 cm
 重量: 1.25 kg 電源: 7.2 W (平均18W)
 キャリアガス: H₂
 キャリアガス容量: 6 L
 => 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 風を司る精霊・妖

精

手のひらサイズGC



Ball SAW

Tiny

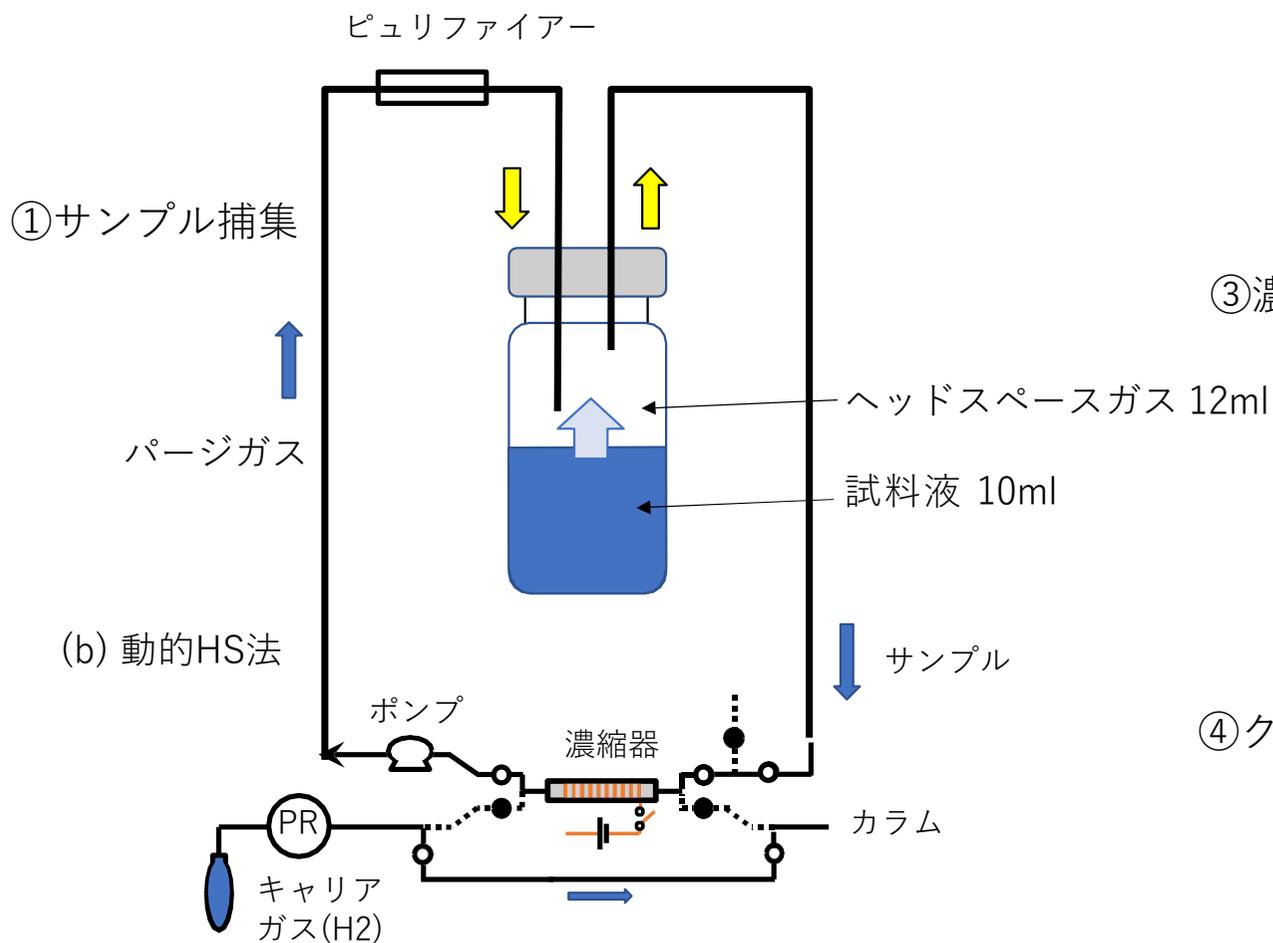
Metal Column

Gas Chromatograph

ヘッドスペース分析モード

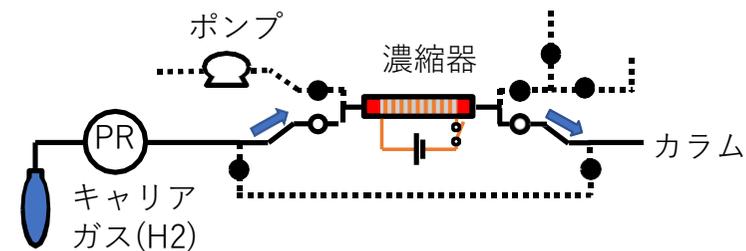
バルブ操作

① サンプル捕集

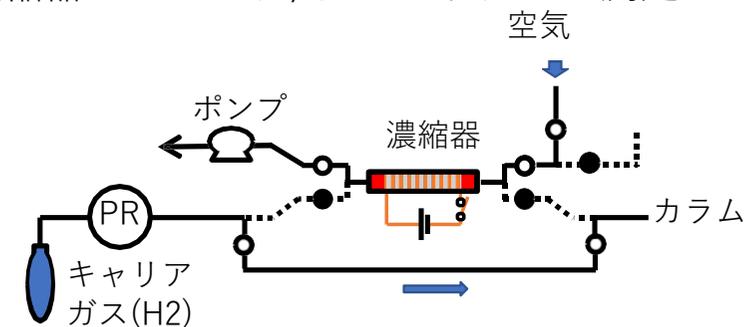


(b) 動的HS法

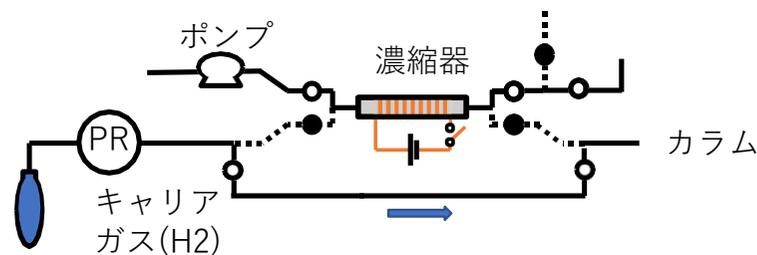
② インジェクション



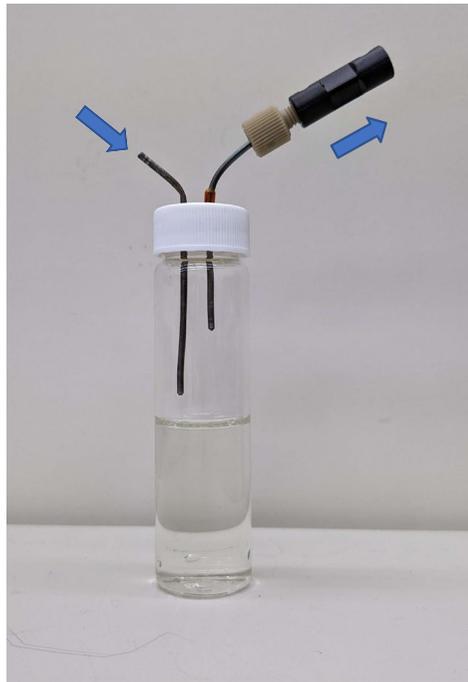
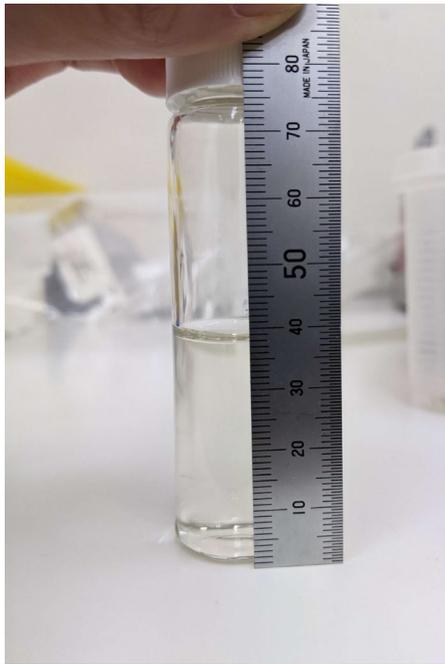
③ 濃縮器ベーキング/クロマトグラム測定



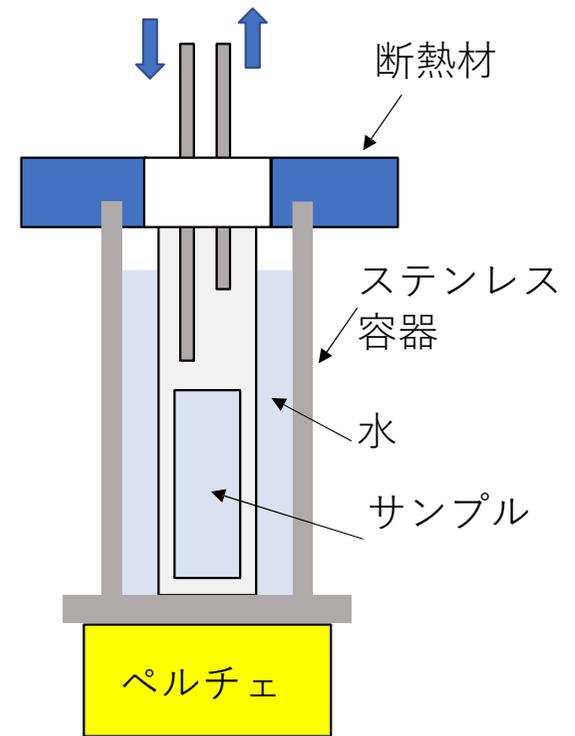
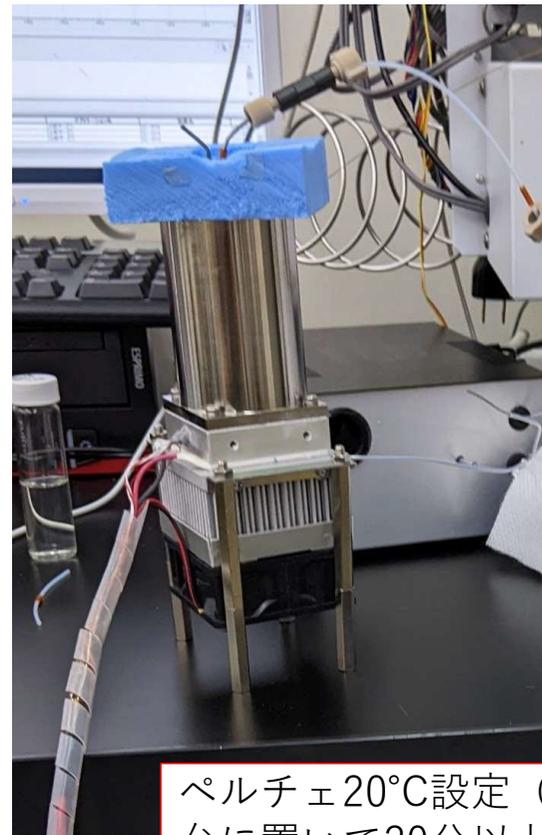
④ クロマトグラム測定 (/次サンプル捕集)



動的ヘッドスペース法（試料温度制御）



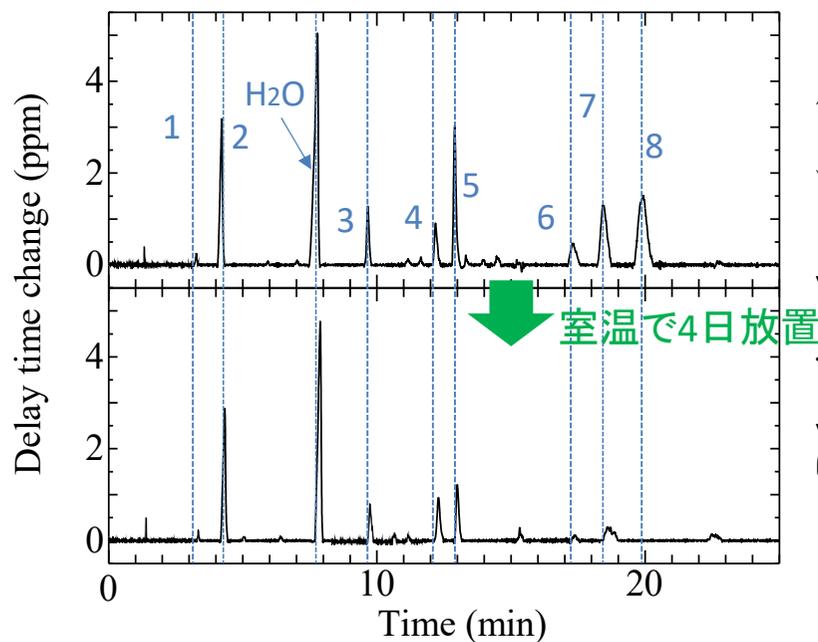
22mlバイアル



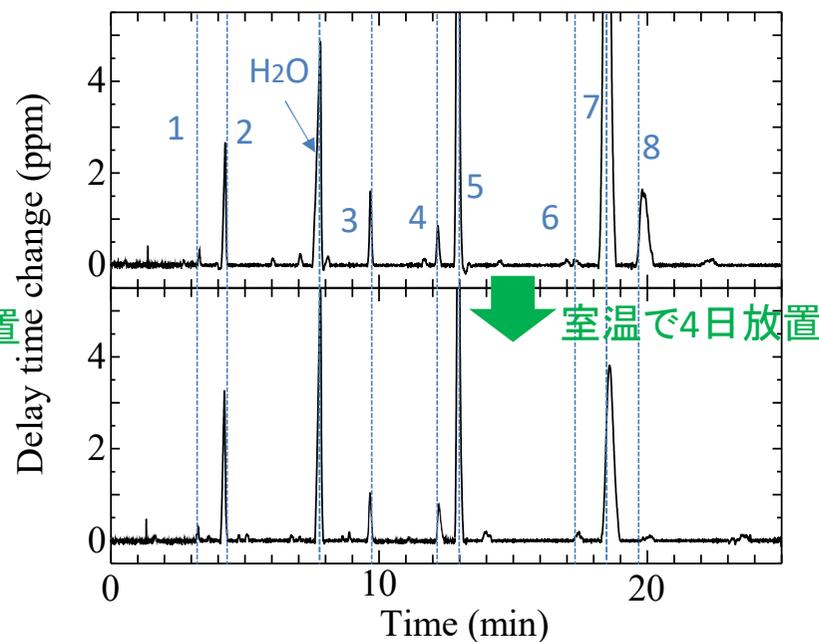
ペルチェ20°C設定（清酒の規定）
台に置いて20分以上経過してから測定

銘柄による相違と経時変化

日本酒A
本醸造



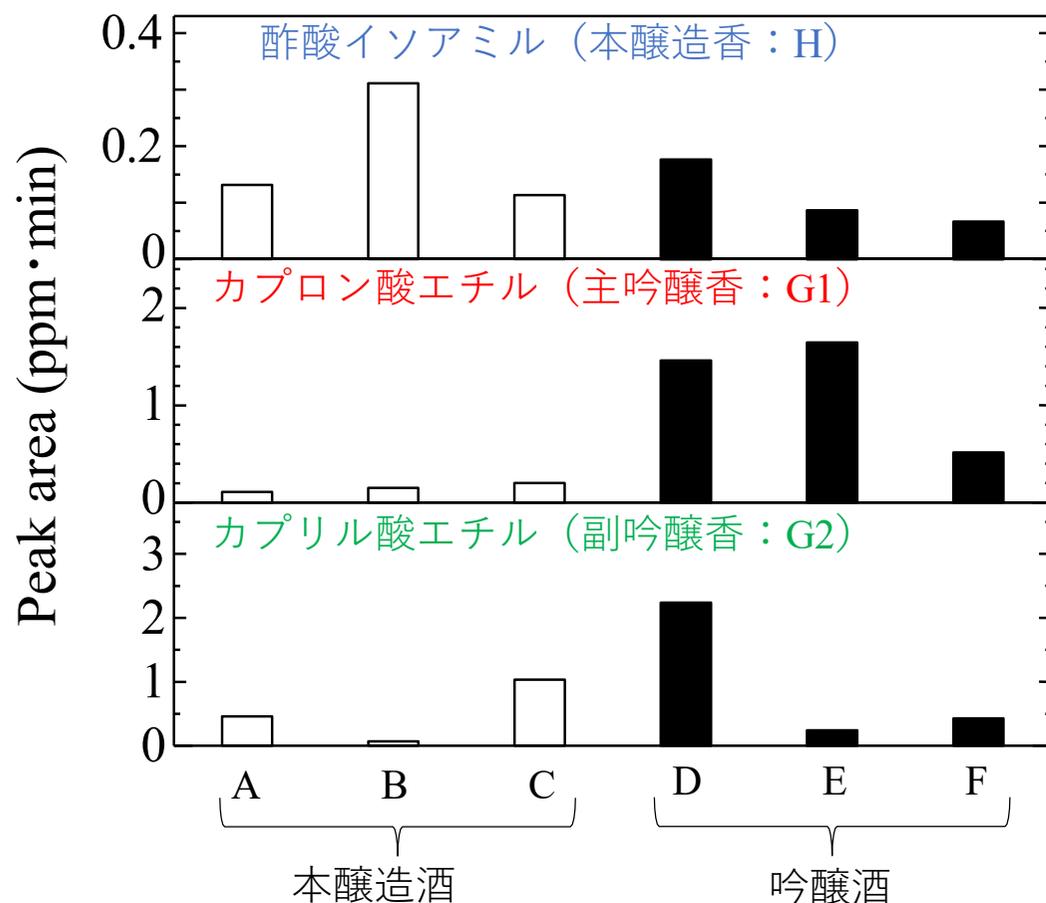
日本酒D
純米吟醸酒



- 1 : 酢酸エチル、2 : エタノール
- 3 : 酢酸イソアミル
- 4 : イソアミルアルコール
- 5 : カプロン酸エチル
- 7 : カプリル酸エチル

- 銘柄によって成分構成が異なる
- 室温放置により香気成分が変化する
- 特に7:カプリル酸エチルが顕著に減少

主要成分のピーク面積比較(銘柄の個性)



- 本醸酒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
⇒これらは同一酒造者で、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

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!

酒蔵におけるオンサイト分析



まとめ

- (1)球の弾性表面波の自然に形成されるコリメートビームを発見し、回折損失の無い高感度なボールSAWセンサを開発した。
- (2)イノベーションハブのJAXAとの共同研究で、高効率の濃縮器を備える超小型ガスクロマトグラフを開発した。
- (3)環境の安全・安心を保証するVOCのppbレベルの分析を可能にした。今後は有人宇宙ステーションでの実証研究を目指す。
- (4)地上での応用のため、手のひらサイズのガスクロマトグラフを開発し販売を開始した。
- (5)食品の香気成分のモニタリングを行い、製造・熟成・保存プロセスの最適化のための応用展開を開始した。