イオン付着質量分析法の開発とその応用*

塩川 善郎^{*1}・中村 恵^{*1}・丸山はる美^{*1}・平野 芳樹^{*1}・種田 康之^{*1}・井上 雅子^{*1}

Development of Ion Attachment Mass Spectrometry and its Applications

Yoshiro SHIOKAWA, Megumi NAKAMURA, Harumi MARUYAMA,
Yoshiki HIRANO, Yasuyuki TANEDA and Masako INOUE

Canon ANELVA Technix Corporation, 3-51-4, Bubaicho, Fuchu-shi, Tokyo 183-0033, Japan

(Received July 21, 2006, Accepted February 10, 2007)

1. はじめに

質量分析には試料分子のイオン化が必要であるが、現状のイオン化法にはいくつかの問題点がある。代表的な電子イオン化 (EI)¹⁾では有機成分での開裂 (フラグメンテーション) が激しく、分子構造の情報は得られるものの分子量情報は乏しく、単独では混合物の同定は困難である。このため、ガスクロマトグラフ (GC) などにより成分分離を行い単一成分とした後、それぞれの EI フラグメントパターンから各成分の同定を行っている。この GC/(EI) MS²⁾は多くの応用分野で標準的な手法となっているが、リアルタイム測定が不可能なこと、試料の熱変質・汚染が懸念されること、前処理が煩雑なことなどの問題点がある。また、EI フラグメントパターンからの同定についても、同族体ではパターンが類似していること、新物質はライブラリーが無いことなどで、常に不確定要素が付きまとう。

そこで分子量情報を得るために“ソフト”な化学イオン化 (CI)³⁾・電界イオン化 (FI)⁴⁾が開発されているが、フラグメンテーションが皆無でないこと、再現性に乏しいことなどから限定的な使用に留まっている。これらの解決には、比較的“ソフト”ではなく、フラグメンテーションが皆無、すなわち常に分子イオンのみが出現する“フラグメントフリー”の

イオン化法が必要となる。

最近開発されたイオン付着質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry: 以下 IAMS) では、条件さえ適切であれば完全な“フラグメントフリー”となって本来の分子ピークのみが検出される。IAMS のルーツ⁵⁻⁷⁾は30年以上前まで遡るが、藤井はラジカル研究にこの手法が有効であることに注目し、付着過程の理解および手法改善の両面の研究を進めた⁸⁻¹⁶⁾。2000年には一般分析用装置が製品化され、装置技術や応用技術に関する研究開発が筆者らによって進められて来た¹⁷⁻²⁰⁾。

2. 装 置

図1に IAMS 装置の外観・構造図を示す。アパーチャを通じてターボ分子ポンプ (TMP) により排気されているイオン化室に100 Pa の N₂ が導入され、そこに最大0.1 Pa 程度の試料ガスが導入される。第三体ガスとして働く100 Pa の N₂ は、Li⁺ の減速と余剰エネルギーの除去の役割を担っている。

試料分子に Li⁺ が付着して形成されたイオン (アダクトイオン) はアパーチャから差動排気室を経て質量分析室に輸送され、質量分析計で質量毎に検出される。質量分析計としては現状製品では四重極型質量分析計 (QMS) が使用され

図1 装置の外観・構造

* 平成18年3月22日 第53回応用物理関係連合講演会で発表

^{*1} キヤノンアネルバテクノス株式会社 (〒183-0033 東京都府中市分
梅町 3-51-4)

図2 イオン付着の原理図

ているが、他の形式も可能で実験用としては飛行時間型質量分析計 (TOFMS) などがすでに使用されている。

3. 原理

3.1 基本原理

図2にイオン付着の原理模式図を示す。イオン化の基本原理²¹⁾は、気相中にて Li^+ が試料である中性分子に付着し、全体として正イオンとなることである。反応は次のように表される。

ここに、Mは検出すべき試料分子、 MLi^+ は全体として正イオンとなったアダクトイオン、Nは第三体である。 ΔH はエンタルピー変化であり、 $D(\text{M}-\text{Li}^+)$ はMと Li^+ の付着エネルギーで Li^+ アフィニティに相当する。すべての分子で Li^+ アフィニティは正であり発熱反応となること、またイオンのクラスタリング反応では活性化エネルギーが存在しないことから、この反応はすべての分子で自発的に進む。なお、付着するイオンは Li^+ 以外に Na^+ 、 K^+ など他のアルカリ金属イオンも利用可能である。

Li^+ は試料分子の負電荷が片寄っているサイトにクーロン (静電) 力で付着する。例えば、永久双極子モーメントを持つ H_2O では負の分極電荷を持っているO原子に Li^+ が付着する。しかし、 N_2 のような無極性分子でも Li^+ 自体の電界による誘起分極によって負電荷のサイトが形成され、 Li^+ が付着する。付着エネルギーは最大でも2 eV^{*1}程度²²⁾で通常の分子の原子間結合エネルギーよりも小さく、CIでのプロトン付加とは異なって電子の授受は無い。このように水素結合に類似している Li^+ 付着では分子の開裂 (フラグメンテーション) がほとんど発生しない。

3.2 メカニズム

図3に付着メカニズムの模式図を示す。イオン化には、1) Li^+ と試料分子が出会う「衝突」、2) 衝突した試料分子が Li^+ を捕獲する「捕捉」、3) アダクトイオンが Li^+ の離脱なしにそのまま生存する「生存」、4) 生存期間中に余剰エネルギーが除去される「安定化」、5) 安定化後のアダクトイオンから Li^+ が脱離する「逆反応」、6) 真空壁への吸収などによりアダクトイオンが減少する「消失」、の各過程を経る。

図3 付着メカニズム

3.2.1 「衝突」

Li^+ およびアダクトイオンは、100 Paの N_2 との衝突による減速と電界による再加速を繰り返すドリフト運動^{23,24)}を行う。ドリフト速度は 10^4 cm/s (並進エネルギーとしては 10^{-2} eV)、イオン化室の滞在時間は 10^{-5} s であり、衝突によりアダクトイオンの温度は600 K程度に上昇していると計算される²⁵⁻²⁸⁾。この状態では、双極子モーメントを持つ中性分子と Li^+ が引き合って衝突断面積が増大するランジュバン効果^{29,32)}が出現する。そのため、 H_2O やアセトンでは衝突断面積が2桁近く増大し 10^{-13} cm^2 となり、無極性分子でも誘起分極の寄与で1桁以上増大する^{33,34)}。

3.2.2 「捕捉」

Li^+ と試料分子の接近速度 (並進エネルギー) が大きい場合には衝突しても Li^+ が反跳し捕獲されにくい。エミッタから放出された Li^+ は数eV以上の並進エネルギーを持っているが、100 Paの N_2 との衝突によって Li^+ は減速 (熱化) し、捕獲の閾値と考えられる 10^{-1} eV 以下になる。このため十分な第三体ガスが存在する限り、すべての成分で捕獲の効率は高くなる。

3.2.3 「生存」

試料分子が Li^+ を捕獲しアダクトイオンになると付着エネルギー (Li アフィニティ) に相当する余剰エネルギーがアダクトイオンに蓄えられるが、この余剰エネルギーを保持したままでは Li^+ が最終的には離脱するのでアダクトイオンとしては短時間しか生存できない。ただし、内部自由度が大きいと余剰エネルギーが分散され Li^+ 付着部に分与されるエネルギーは小さくなるので、原子数の多い分子では平均生存時間が長くなる。しかし、逆に原子数の少ない少原子数分子では平均生存時間は短くなる。

3.2.4 「安定化」

余剰エネルギーが取り去されるとアダクトイオンは安定となり、その後の質量分離や検出にも耐えるようになる。この余剰エネルギー除去にも100 Paの N_2 との衝突が利用されるが、余剰エネルギー除去が生存時間内に行われなければア

*1 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 97 \text{ kJ/mol}$

ダクトイオンは消失する。この損失は通常の有機成分では概ね無視できるが、少原子数の分子では支配的となることがある。

3.2.5 「逆反応」

衝突・安定化までの過程が式(1)で表されているが、逆反応は逆の形の次式で表される。

安定化過程前での Li^+ 脱離は余剰エネルギーを保持したままでエンタルピー変化は無いが、逆反応での Li^+ 脱離は余剰エネルギーを失って安定化した後のため、逆に Li^+ アフィニティに相当するエネルギー差を登り切る必要がある。この駆動力はアダクトイオンが持つ熱エネルギー（温度）であり、逆反応の反応速度はアダクトイオンの温度が高いほど、また Li^+ アフィニティが小さいほど早い。なお、希薄気体中での反応なので、一度脱離した Li^+ が再び付着する影響は無視できる。すなわち逆反応は、活性化エネルギーを乗り越えるエネルギーが温度によって与えられるという通常の反応と同じ形となり、活性化エネルギーがイオンアフィニティに対応することになる。

アレニウスによると、活性化エネルギーを必要とする反応の反応速度係数 k は次のように与えられる。

$$k = C \cdot \exp \{-E/(R \cdot T)\} \quad (3)$$

E は活性化エネルギー、 T は温度、 R はガス常数、 C は比例係数である。そこで、式(3)の活性化エネルギー E をイオンアフィニティ D に置き換えることにより、逆反応の反応速度係数 k_r は、

$$k_r = C \cdot \exp \{-D/(R \cdot T)\} \quad (4)$$

として与えられるものと考えられる。

一方、定常状態として付着と逆反応の反応速度が等しいとすると、

$$k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] = k_r \cdot [\text{MLi}^+] \quad (5)$$

が満足されているはずである。ここに $[\text{Li}^+]$, $[\text{M}]$, $[\text{MLi}^+]$ は、それぞれ Li^+ , M , MLi^+ の濃度である。左辺が付着、右辺が逆反応の過程であり、 k_a は付着の反応速度係数となる。なお k_a は、衝突断面積・圧力（濃度）・平均生存時間などで決定され、イオンアフィニティと温度には無関係となっている。

そこで、式(5)と(4)から $[\text{MLi}^+]$ は、

$$\begin{aligned} [\text{MLi}^+] &= k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] / k_r \\ &= k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] / C \cdot \exp \{-D/(R \cdot T)\} \\ &= C' \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] \cdot \exp \{D/(R \cdot T)\} \end{aligned} \quad (6)$$

と与えられる。 C' は新たな比例係数である。

3.2.6 「消失」

式(6)は、反応物 (Li^+ ・試料分子) と生成物 (アダクトイオン) が閉じた系内に保存されている静的平衡状態を示している。しかし、実際の信号強度に寄与するアパーチャ直前の領域では、 Li^+ と試料分子は領域外から大量に流入・出しているためほぼ一定濃度が保持されている。一方、生成したアダクトイオンは領域外に拡散し真空壁などに衝突して失われるが、これによるアダクトイオンの消失速度は自身の濃度に比例するとみなされる。従って、アダクトイオンの濃度が高くなるにつれて消失速度も早くなり、あるところで生成速

度と消失速度が等しくなって濃度はこれ以上高くない。

数式で示すと、定常状態として付着の反応速度は逆反応と消失の合計の反応速度に等しいとして、上記(5)の代わりに

$$k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] = (k_r + k_d) \cdot [\text{MLi}^+] \quad (7)$$

を使用すべきである。 k_d は消失の反応速度係数で、イオンアフィニティと温度には無関係となっている。

そこで、(7)と(4)から $[\text{MLi}^+]$ は、

$$\begin{aligned} [\text{MLi}^+] &= k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] / (k_r + k_d) \\ &= k_a \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] / [C \cdot \exp \{-D/(R \cdot T)\} + k_d] \\ &= C_1 \cdot [\text{Li}^+] \cdot [\text{M}] / [C_2 \cdot \exp \{-D/(R \cdot T)\} + 1] \end{aligned} \quad (8)$$

と与えられる。 C_1 , C_2 は新たな比例係数である。

これより、 MLi^+ の濃度は Li^+ および M の濃度に比例するとともに、イオンアフィニティにより MLi^+ の濃度が大きく変化することが示されている。

4. 計測特性

4.1 Li^+ アフィニティ依存性

図4に各成分の感度の Li^+ アフィニティ依存性を示す。実測値をプロットにて、また式(8)による理論値を曲線にて示した。感度は N_2 を1とした値であり、アダクトイオンの濃度に対応する。 Li^+ アフィニティが1 eV以下では「逆反応」が支配的となっており、感度は Li^+ アフィニティに強く依存している。一方、1 eV以上では「消失」が支配的と

図4 感度の Li アフィニティ依存性

図5 アセトンのマスペクトル

図6 フタル酸エステル類のIAMSマススペクトル

なっており、感度はほぼ一定となっている。また H_2O , HCHO の感度は理論値よりも2桁も低い、これらは少原子数分子のため「安定化」での損失が大きいためである。実際、 N_2 の圧力を300 Pa 程度まで上昇させると H_2O , HCHO の感度はほぼ理論値になるが、これは平均生存時間より N_2 との衝突時間が短くなったためと考えられている。

Li^+ アフィニティが1 eV 以上の一般的な有機成分の感度は概ね 10^5 台となり、感度差は1桁内に収まっている。また、検出下限は10 v/v ppb 程度である。

4.2 フラグメントフリー

図5にアセトン (CH_3COCH_3 , 58 amu) のマススペクトルを示す。上段のEIのマススペクトルでは、本来の分子イオンである M^+ のピークは低く、 M から CH_3 が脱離した ($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$ (CH_3CO^+ : 43 amu) および CH_3^+ (15 amu) の開裂イオン（フラグメントイオン）の方が高くなっている。これに対し下段のIAMSのマススペクトルではアセトン分子に Li^+ (7 amu) が付着した MLi^+ ($\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{Li}^+$: 58+7=65 amu) の分子イオンが現れている。左端の大きなピークは付着せずそのまま計測された Li^+ である。イオン化室残留の H_2O , 第三体ガスの N_2 によるピークも現れている。

図6に同族体であるフタル酸エステル類のIAMSマススペクトルを示す。このように側鎖の長さが異なるだけの同族体はEIではフラグメントピークがほぼ完全に重なってしまうが、IAMSではフラグメントイオンなしに分子ピークのみが検出されている。以上のように、IAMSでは有機成分をフラグメントフリーにて分子ピークのみを検出できることが確認された。

4.3 直接測定

図7にアルカン混合物 (C5: ペンタン~C9: ノナン) のマススペクトルを示す。左側のEIのマススペクトルでは、各成分のフラグメントピークが重なって検出されているので各成分の識別すら困難となっている。これに対して右側のIAMSのマススペクトルではそれぞれの成分が独立したピークとして検出されている。これらのことから、IAMSによれば混合物を成分分離なしにそのまま測定しても各成分を正確に測定できること、すなわち混合物の直接測定が行え

図7 アルカン混合物 (C5~C9) のマススペクトル

ることが確認された。

5. 応 用

5.1 塩素化パラフィン³⁵⁾

様々な鎖長と塩素化率の異なる同族体の混合物である塩素化パラフィン類は毒性が強い上に化学的に安定であるため使用が禁止されつつあるが、GCでは保持時間とフラグメントパターンが重なり明確に分離できないこと、塩素化率によってイオン化効率が異なることなどから従来法では測定が大変困難である。図8にIAMSによる短鎖塩素化パラフィン類のマススペクトルを示す。前処理なしの直接測定の極めて簡便な手順で得られたものであるが、塩素化パラフィン類の各同族体が明確に検出されている。さらに各ピークの塩素の同位体パターンから塩素数を決定し、つぎに塩素分が差し引かれた質量数から炭素数および酸素数を求め、化学式を確定することが出来た。

5.2 ホルムアルデヒド³⁶⁾

シックハウス対策のためホルムアルデヒドなど原因成分の調査が重要となっているが、従来法では濃度変動の測定は不可能で、平均値でも結果判定に数日を要していた。図9にIAMSによるホルムアルデヒドの時間変化とマススペクトルを示す。これは接着剤（ボンド）が置かれた小室内の空気を直接測定したもので、測定途中に接着剤が加温されてい

図8 短鎖塩素化パラフィンのIAMSマススペクトル

る．なお水分除去のため配管の一部が -25°C に冷却されている．時間変化データでは数分内の濃度変化が明確に捕らえており，ppbレベルの連続モニタリングの可能性が確認された．また他の関連成分も同時に測定されており総合的な監視・対策が行えるメリットも示されている．

5.3 悪臭³⁷⁾

悪臭対策には迅速（リアルタイム）測定が望まれるが，多成分系であるため従来のEIによる直接測定では精度が低下してしまう．特に重要成分の硫化水素は O_2 同位体の妨害によって検出限界は1000 ppmにもなっていた．図10にIAMSによる硫化水素の検量線と実試料のマススペクトルを示す．検量線は $R^2 = 0.996$ と良好な直線性となり，検出限界は0.05 ppmであると示された．マススペクトルは腐敗させたタマ

図9 ホルムアルデヒドの時間変化とIAMSマススペクトル

図10 硫化水素の検量線と実試料のIAMSマススペクトル

図11 自動車排ガスの IAMS マススペクトル

図12 自動車排ガス（ベンゼン）の時間変化

ネギから発生したガスを図9と同様な方法で測定したもので、硫化水素だけでなく多くの悪臭原因となる成分が検出されている。

5.4 自動車排ガス³⁸⁾

有害大気汚染物質として自動車からの排出ガスの迅速・一斉分析が強く要望されている。図11は自動車排ガスの IAMS のマススペクトル（縦軸：ログスケール）で、自動車の排気管に挿入した配管からのガスを測定したものである。非常に多くの成分が検出され、燃料による違いも明確に現れている。図12はリアルタイムで計測された排ガス中ベンゼンの時間変化である。配管（長さ3m、水分除去のため一部を冷却）による約40秒の遅延はあるものの、エンジンの動作状態を反映した濃度変化が示されている。また、車種によって発生挙動が大幅に異なることも示されている。

5.5 その他の応用

その他 IAMS が適応する用途は以下のように考えられる。有機分析分野では、有機合成研究や食品・薬品製造などにおける熱不安定物質を含む不純物の測定に適応できる。また、高分子材料の熱分解・熱脱着ガスを干渉ピークなしに全成分の正確な温度依存性を測定することが出来る。大気環

境・地球環境・災害時などの大気あるいは土壌・水に含まれる揮発性有害成分に対して迅速な測定が行える。モニタ分野では、焼成・化学プラントなど産業プロセスのモニタリング^{39,40)}に適応がある。特に、半導体製造などで使われる真空・プラズマプロセスで重要な役目を担っているラジカルの測定が可能である。

6. まとめ

試料分子に Li^+ などアルカリ金属イオンを付着させてイオン化し質量分析を行うイオン付着質量分析法 (IAMS) は、開裂なし（フラグメントフリー）で分子イオンピークを検出することが出来る。感度は、通常の有機成分では「衝突」「消失」により、付着力が弱い簡単な構造の成分では「逆反応」により決められる。また、原子数の少ない分子では「安定化」の影響を受ける場合がある。 N_2 の感度を1とすると通常の有機成分の感度は 10^5 台となり、成分間の感度差は1桁以内、検出限界は10 v/v ppb 程度となる。

GC なしの直接導入が可能となっているため、有機合成における熱不安定物質を含む不純物、高分子材料の熱分解/脱着ガスの温度依存性、自動車排ガスの時間変化などを高精度に測定することが出来る。また焼成・化学プラントなど産業プロセスでのモニタリングや真空プロセスでのラジカル測定を行うことが出来る。シックハウス・災害などの迅速・現場測定にも可能性がある。

謝辞

元国立環境研究所室長、現明星大学教授の藤井敏博博士には、イオン付着質量分析法に関して多大なるご指導を頂きました。深く感謝いたします。また、本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の基盤技術研究促進事業として行われました。

〔文 献〕

- 1) F. H. Field and J. L. Franklin: "Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions", (1957) (Academic Press, New York).
- 2) J. R. Chapman: "Practical Organic Mass Spectrometry. 2nd edition", (1993) (Wiley and Sons, London).
- 3) F. Field and M. Munson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3289.
- 4) H. D. Beckey: "Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry", (1977) (Pergamon, London).
- 5) I. Dzidic and P. Kobarle: *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 1466.
- 6) J. L. Beauchamp: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **22** (1971) 527.
- 7) G. Spears: *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 1842.
- 8) 岩瀬啓一郎, 中村 恵, 藤井敏博: *真空*, **44** (2001) 655.
- 9) M. Sablier and T. Fujii: *Chem. Rev.*, **102** (2002) 2855.
- 10) T. Fujii and M. Kareev: *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 2543.
- 11) T. Fujii: *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 2056.
- 12) T. Fujii and H. S. Kim: *Chem. Phys. Lett.*, **268** (1997) 229.
- 13) T. Fujii: *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 733.
- 14) T. Fujii, J. Muraki, S. Arulmozhiraja and M. Kareev: *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 5592.
- 15) M. Kareev, M. Sablier and T. Fujii: *J. Phys. Chem.*, **104** (2000) 7218.
- 16) P. C. Selvin and T. Fujii: *Rev. Sci. Instrum.*, **72** (2001) 2248.
- 17) M. Nakamura, K. Hino, T. Sasaki, Y. Shiokawa and T. Fujii: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19** (2001) 1105.
- 18) T. Fujii, S. Arulmozhiraja, M. Nakamura and Y. Shiokawa:

- Anal. Chem.*, **73** (2001) 2937.
- 19) T. Fujii and M. Nakamura: *J. App. Phys.*, **90** (2001) 2180.
 - 20) 塩川善郎, 中村恵, 丸山はる美, 平野芳樹, 種田康之, 井上雅子, 藤井敏博: 分析化学, **53** (2004) 475.
 - 21) T. Fujii: *Mass Spectrom. Rev.*, **19** (2000) 111.
 - 22) R. H. Staley and J. L. Beauchamp: *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5920.
 - 23) T. Koizumi, N. Kobayashi, Y. Kaneko: *J. Phys. Soc. Japan.*, **43** (1977) 1465.
 - 24) N. Takata: *Physical Review A.*, **10** (1974) 2337.
 - 25) G. H. Wannier: *Bull. Syst. Tech. J.*, **32** (1953) 170.
 - 26) M. McFarland: *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) 6620.
 - 27) W. Lindinger: *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 3517.
 - 28) R. P. Creaser: *J. Phys.*, **B7** (1974) 529.
 - 29) P. Langevin: *Ann. Chem. Phys.*, **5** (1905) 276.
 - 30) G. G. Gioumousis and D. P. Stevenson: *J. Chem. Phys.*, **29** (1958) 294.
 - 31) T. Su and M. T. Bowers: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12** (1973) 347.
 - 32) L. Bass, T. Su, W. J. Chensnavich and M. T. Bowers: *Chem. Phys. Lett.*, **34** (1975) 119.
 - 33) 平岡賢三: 質量分析, **28** (1980) 185.
 - 34) E. W. Rothe and R. B. Bernstein: *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 1619.
 - 35) 第53回質量分析総合討論会 (2005) 講演要旨集 P284 (講演番号 2P-P2-42).
 - 36) 第13回環境化学討論会 (2004) 講演要旨集 P286 (講演番号 9D32).
 - 37) 分析化学会第53年会 講演要旨集 (2004) P281 (講演番号 P3034).
 - 38) 第14回環境化学討論会 (2005) 講演要旨集 P732 (講演番号 P209).
 - 39) M. Nakamura, Y. Hirano, Y. Shiokawa, M. Tatakayagi and M. Nakata: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A, 24** (2006) 385.
 - 40) 中村 恵, 平野芳樹, 種田康之, 塩川善郎: 真空, **48** (2005) 619.