

ANALYTICAL NEWS

JEOL

No. 088

日本電子株式会社



- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 新製品紹介
サーマル電界放出形走査電子顕微鏡
JSM-7800F
- 技術情報
鯉節中のイノシン酸と香り成分の質量分析
- 技術情報
WDS、EDS分析のための基礎知識…その1
- アプリケーションノート
高エネルギー衝突誘起解離による脂質の
構造解析
- 講習会スケジュール

『日本顕微鏡学会・第67回学術講演会』 出展のご報告



日本顕微鏡学会・第67回学術講演会が5月15日(日)～18日(水)の4日間、福岡国際会議場にて開催されました。約850名の参加者が集い、各セッションでは立ち見が出るなど多くの参加者が熱心に耳を傾けていました。

また期間中の5月16日(月)には財団法人風戸研究奨励会第四回〈風戸賞〉受賞講演会が開催され、佐野太様(文部科学省科学技術・学術政策局政策課長)、藤吉好則様(京都大学大学院理学研究科教授)のご講演に引き続き、風戸賞受賞者である石川尚様(スイス連邦共和国国立パウル・シェラー研究所シニアサイエンティスト)、森茂生様(大阪府立大学大学院工学研究科教授)の熱気溢れる受賞講演がありました。

併設の機器展示で弊社は、集束イオンビーム加工観察装置 JIB-4000、走査電子顕微鏡 InTouchScope JSM-6010LA、NeoScope JCM-5000などの実機展示、ハイスループット電子

顕微鏡 JEM-2800 と電子顕微鏡 JEM-1400 が設置された昭島製作所デモ場と展示会場をインターネット回線でつなぎリモートコントロールによるデモンストレーションを行い本装置のパフォーマンスを紹介いたしました。その他、非暴露対応マイクロームの実機展示、さらに電子顕微鏡 JEM-ARM200F、他主力機種パネル展示や、非暴露対応ホルダー、プロトチップス社ホルダーや TEM 用 100mm²/SDD 検出器を紹介を行いました。

5月15日には弊社主催のランチョンセミナーを行い「マイクロ領域からナノ領域の観察・分析を可能にした新型 FE-SEM」「ハイスループット電子顕微鏡“JEM-2800”の紹介」の2テーマを弊社研究員が講演し約120名のご参加をいただき活気のあるセミナーとなりました。

なお、来年の日本顕微鏡学会は5月16日～18日の日程で、筑波での開催が予定されております。

新製品のご紹介



デュアルスクリーンビュー DSV System

大蛍光板 | **小蛍光板** を同時観察できる
広視野用 | 焦点合わせ用

2つのCCDカメラで大・小の蛍光板を同時観察!

2つのCCDカメラを使用し、2視野同時観察を可能にしました。小蛍光板で非点補正、大蛍光板で軸あわせの切替えが不要になりました。



- 電子線回折など強い電子線でも検出部のダメージがなく、γコントロールで感度の最適化が行えます。
- EM本体の格子像観察が可能です。
- 既存の双眼ルーペに固定する方式で簡単に取付け、取外しができます。
- 低加速から高加速電子顕微鏡に使用でき、JEM全機種に取付けられます。

お問い合わせ先は
日本電子(株)データムソリューション事業部
ソリューションセールス本部
TEL.042-526-5098 FAX.042-526-5099

セミナー開催のご案内

■第14回実践マクスペクトロメトリーセミナー
と き：2011年9月27日(火)~28日(水)の2日間
と ころ：(社)日本化学会 化学会館 7階ホール
(JR中央線 御茶ノ水駅より徒歩3分)
講 師：高山 光男先生(横浜市立大学)

定員 50名
参加費 ¥49,350円(消費税込)

■SEM/EDSセミナー(東京会場)
と き：2011年10月12日(水)
と ころ：総評会館 大会議室
(JR中央線 御茶ノ水駅より徒歩5分)
講 師：日本電子(株)データムソリューション事業部
R&D企画推進室 R&Dビジネスサポート部員

定員 150名
参加費 ¥10,500(消費税込)

■SEM/EDSセミナー(大阪会場)
と き：2011年10月13日(木)
と ころ：新梅田研修センター Lホール
(JR大阪駅<中央北口>から直通シャトルバスで5分、徒歩で約10分)
講 師：日本電子(株)データムソリューション事業部
R&D企画推進室 R&Dビジネスサポート部員

定員 100名
参加費 ¥10,500(消費税込)

■SEM/EDSセミナー(福岡会場)
と き：2011年10月18日(火)
と ころ：博多リファレンス駅東ビル7階会議室D
(博多駅筑紫口から徒歩約4分)
講 師：日本電子(株)データムソリューション事業部
R&D企画推進室 R&Dビジネスサポート部員

定員 50名
参加費 ¥10,500(消費税込)

●お問い合わせは
日本電子(株)データムソリューション事業部
ソリューションセールス本部
企画管理グループ 山本修裕(やまもと のぶひろ)まで
TEL.042-526-5095 FAX.042-526-5099
ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)にて、
セミナー日程を掲載しています。

*日程・会場などが変更される場合もございます。ご了承ください。

2011 JEOL ユーザーズミーティング開催のお知らせ

例年開催し、多くのユーザーよりご好評をいただいております「2011 JEOL ユーザーズミーティング」を下記の通り開催予定しております。詳しくは弊社よりのダイレクトメールにて、ご案内いたします。

2011 JEOL ユーザーズミーティング開催予定

※同じプログラムを2日間行います。

2011 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング(東京)	10月6日(木)・7日(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2011 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング(大阪)	10月14日(金)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
2011 分析機器・NMR ユーザーズミーティング(東京)	11月9日(水)・10日(木)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール*
2011 分析機器・MS ユーザーズミーティング(東京)	11月11日(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2011 TEM(透過電子顕微鏡) ユーザーズミーティング(東京)	12月2日(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2011 分析機器・NMR ユーザーズミーティング(大阪)	12月7日(水)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
2011 分析機器・MS ユーザーズミーティング(大阪)	12月8日(木)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール

JEOLのFE-SEMの対物レンズは、高分解能を狙った「セミンレンズタイプ¹⁾」と、分析時の使いやすさを狙った「アウトレンズタイプ²⁾」の2つを用意し、目的に応じた使い分けを提案していました。今回、SHL: Super Hybrid Lens という高分解能、多様な信号選別、分析時の使いやすさ、のいずれをも満たすことのできる独創的な対物レンズと、このレンズを組み込んだ上でさらに全体の機能を強化したJSM-7800Fを開発しました。

高分解能のSEM像を得るためには、電子ビームの径をできるだけ小さくする必要があります。SEMの対物レンズは一般に磁場レンズを用いており、レンズが発生する磁場と観察試料表面との距離(焦点距離 focal length)が小さいほど、試料上でのビーム径を小さくできます。従って、ステージのZ動を用いて試料表面と対物レンズ下面との距離(作動距離 Working Distance:WD)を短くすれば、ビーム径を小さくできます。

セミンレンズタイプの対物レンズは、対物レンズ下面から磁場が漏れているため、WDを短くすれば焦点距離を極小にできるので、ビーム径を著しく小さくできる利点があります。しかし、試料表面への磁場の漏洩があるため、例えば磁性粉体の観察が難しい、対物レンズをOFFにしないとEBSD解析ができないなどの不利があります。さらに、短焦点かつ高倍率での使用に最適化した設計のため、低倍率での観察のためには電子光学モードの切り替え(低倍モード)が必要となります。

これに対して、アウトレンズ型の対物レンズは、試料表面に磁場が漏れないよう、対物レンズの機械的な下面が磁気シールドの機能を持ち、実際のレンズ磁場は機械的下面よりもはるか上方(10mm前後上)に存在します。そのため、試料を対物レンズに接触させるほどWDを短くしても、焦点距離はセミンレンズ型よりもずっと長いので、ビーム径をセミンレンズほど小さくすることができませんでした。しかし、電子光学設計上はWDの短長による差が小さいので、視野が広く取れ、歪みも少なく、簡単に観察や分析ができる利点があります。

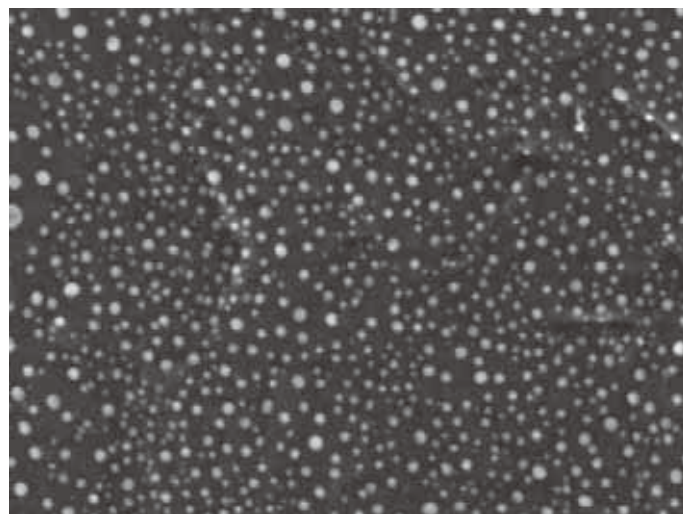
今回開発したSHLは、次の光学要素の複合「Hybrid」を用いて性能向上を図りました。

- ▶形状はアウトレンズ型を基本とする
- ▶シールド形状の最適化により、短いWDではセミンレンズに近い磁場分布を作り、長いWDでは磁場漏れを小さくする
- ▶上方検出器用の引込電場によるレンズ作用を組み合わせ、より短焦点化する

その結果、短いWDで強励磁にすれば短焦点の電磁場重畳レンズに、長いWDで弱励磁にすれば磁場漏洩が少ないレンズになり、背反する問題を両立できました。さらに、GBモード³⁾での検出器の信号収集効率最適化の結果、短いWD時に得られる分解能⁴⁾は、GBモード時の加速電圧15kVで0.8nm、低加速1kVで1.2nm、



極低加速0.1kVで3.0nmと、従来のセミンレンズ機を上回る性能が得られました。図1にカーボン基板上的の蒸着金粒子による分解能写真を示します。

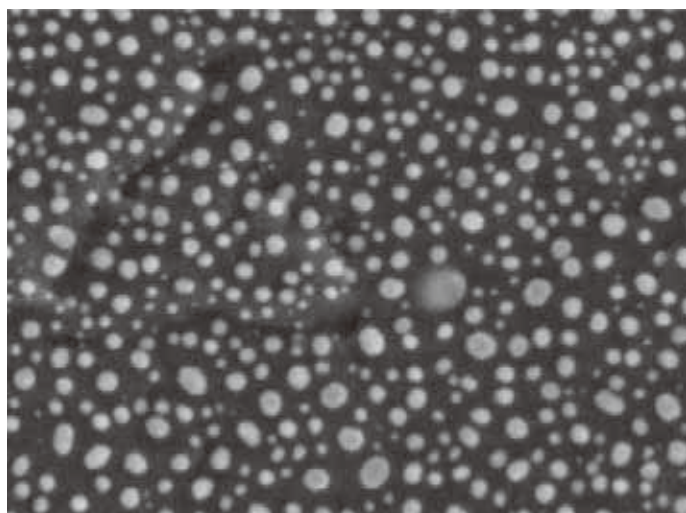


AccV = 15.0 kV (GB) / UED

50 nm

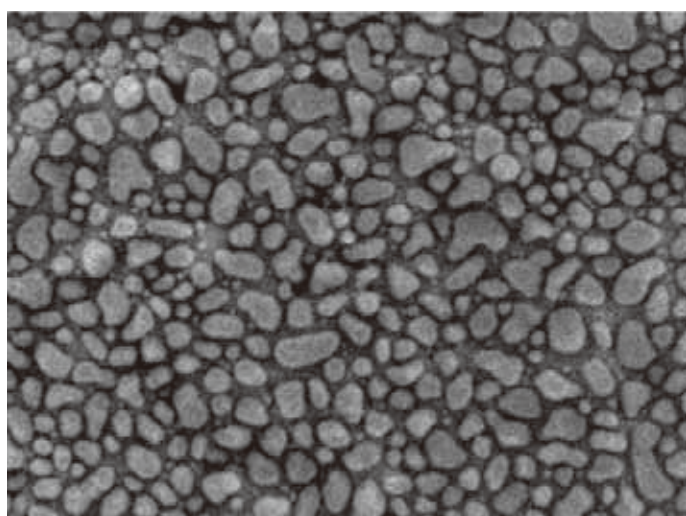
に対応する究極の解析ツール

出形走査電子顕微鏡 JSM-7800F



AccV = 1.0 kV (GB) / UED

100 nm



AccV = 0.10 kV (GB) / UED

200 nm

図1 カーボン基板上の蒸着金粒子による分解能写真
左は加速電圧 15kV、上は1kV、下は0.1kV

観察可能な最低倍率は25倍までに制限されるものの、5,000倍以下の低倍での使いやすさはアウトレンズ機と同等です。EBSD解析も、WD 15mm で問題なく行うことができます。さらに、長焦点 (Long Depth of Focus : LDF) モードも標準搭載し、100倍以下の低倍時に焦点深度が大変深く、歪みが少ない像が得られます⁵⁾。

新型対物レンズ SHL: Super Hybrid Lensを搭載したJSM-7800Fについて紹介しました。主な仕様を表1に示します。高分解能、多様な信号選別、分析時の使いやすさ、いずれも両立できる装置として、ご期待ください。

表1 主な仕様

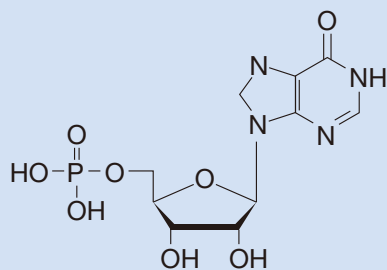
光学系	インレンズサーマルFE電子銃 照射電流制御レンズ(CL) 開き角制御レンズ(ACL) スーパーハイブリッド対物レンズ(SHL)
加速電圧	0.01kV~30.0kV (0.01~0.49kVはGBモードのみ)
照射電流	pAオーダー~200nA以上(15kV時)
二次電子像分解能	低加速: 1.5nm at 1kV, 1.2nm at 1kV GBモード* 高加速: 1.0nm at 15kV, 0.8nm at 15kV GBモード* 極低加速: 3.0nm at 0.1kV GBモード* 分析時: 3.0nm at 15kV, 5nA, WD10 mm
作動距離(WD)	2.0~25.0mm
倍率 ⁶⁾	×25~1,000,000 LDFモード*標準構成
検出器	UED/LED/USD*/SRBED* *:オプション 4画面同時観察可能
試料チャンバー	13ポート、分析用試料チャンバー。 JSM-7001Fと同一。

- ¹⁾このタイプの対物レンズを使った製品として、JSM-7500F、7600Fがあります。
- ²⁾このタイプの対物レンズを使った製品として JSM-7001Fがあります。TTLS取付け時もこのタイプとなります。
- ³⁾GB (Gentle Beam) モード: 試料に高電圧を印加し、レンズ性能と検出効率を向上させるモード。
- ⁴⁾蒸着金粒子 2 つのすき間 [edge to edge] を測定。
- ⁵⁾「JSM-7001F/TTLS による広範囲EBSD測定」2010 日本電子SEM ユーザーズミーティング資料

鯉節は地球上でもっとも硬い食品と言われ、味噌、醤油と並んで日本の伝統的な調味料である。削り取るたびに風味は変わらず、その固形物のなかに香りとうまみが閉じ込まれた加工食品である。そのうまみ成分はイノシン酸であることが知られており、ここでは化学分析の興味からイノシン酸の存在をLC/MSにて評価し、併せて香気成分に注目してGC/MSにより測定した。

1. LC/MS分析

イノシン酸は下記に示すようにヒポキサンチンの核酸塩基、リボース、リン酸が化合したヌクレオチドの構造を持つ。化学式は $C_{10}H_{13}N_4O_8P$ 、分子量は348.2である。



削り取った鯉節を精製水で溶出させ、その上澄みを試料とした。クロマト条件はODSカラムを用い、移動相はリン酸基を有する構造から5mM-DBA (n-ジブチルアミン)・酢酸塩とメタノールを用いてグラジエント分析を行った。イオン化は負イオンESIである。

[測定条件]

装置：JMS-T100LP LC-TOFMS

カラム：L-カラム2(ODS) 2mmφ×15cm (化学物質評価研究機構)

流量：0.3mL/min

移動相

A液：5mM DBA-酢酸

B液：メタノール B：0~100% 20分間にグラジエント

イオン化：負イオンESI、ニードル電圧：2.5kV、脱溶媒室温度：250℃

オリフィス1電圧：80V、MCP電圧：2500V

結果として図-1にトータルイオンクロマトグラムを示す。それぞれのクロマトピークのスペクトルを解析した結果、目的のイノシン酸とその関連成分は6.5分、8.5分、10.2分に溶出していることが判明した。

ピーク1 6.5分 イノシン
ピーク2 8.5分 リン酸
ピーク3 10.2分 イノシン酸

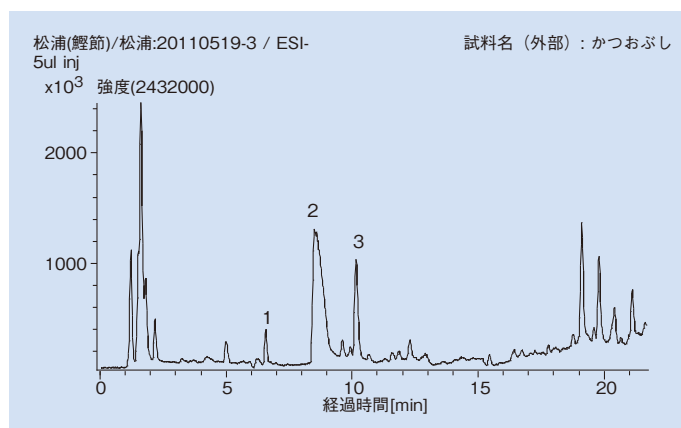


図-1 鯉節水溶液分のトータルイオンクロマトグラム

目的のイノシン酸の負イオンESIスペクトルを図-2に示す。解析すると質量数347は(M-H)⁻に相当している。質量数97(0)、135(0)、211(-2)はフラグメントイオンであった。帰属すると質量数79、97はリン酸基、135はヒポキサンチン核酸塩基、211はその核酸塩基が脱離した構造に相当している。括弧内の数値はイノシン酸の化学構造から計算した質量数の水素のシフト数を示す。シフト数は予想どおりの値であった。

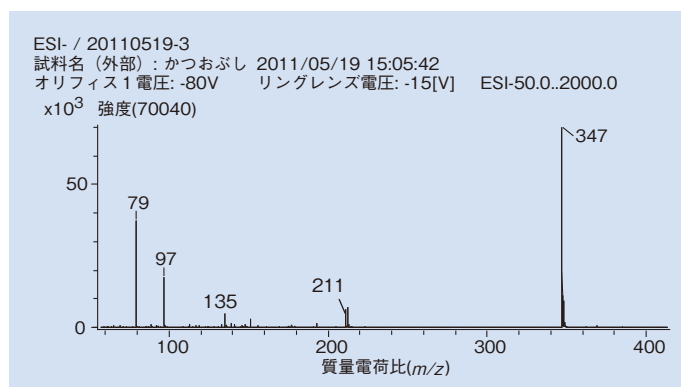


図-2 ピーク3の負イオンESIスペクトル(イノシン酸)

他のピークを解析すると6.5分(ピーク1)に溶出している成分は、267(M-H)⁻からイノシンと推察した。フラグメントイオン135(0)は核酸塩基に相当し、イノシンの存在を示唆している。図-3にそのスペクトルを示す。8.5分(ピーク2)に溶出しているブロードなピークはスペクトルからリン酸を帰属した。そのスペクトルを図-4に示す。

シン酸と香気成分の質量分析

析があればサポートいたしますー

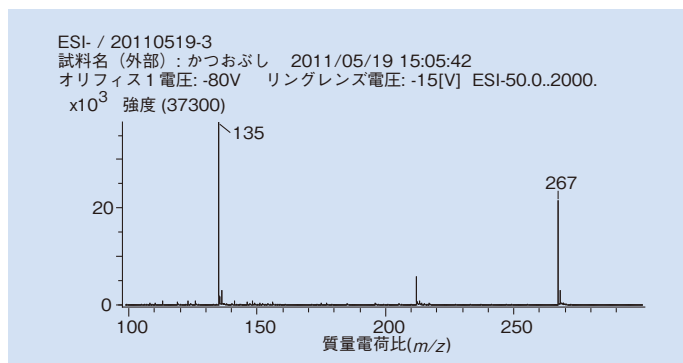


図-3 ピーク1の負イオンESIスペクトル(イノシン)

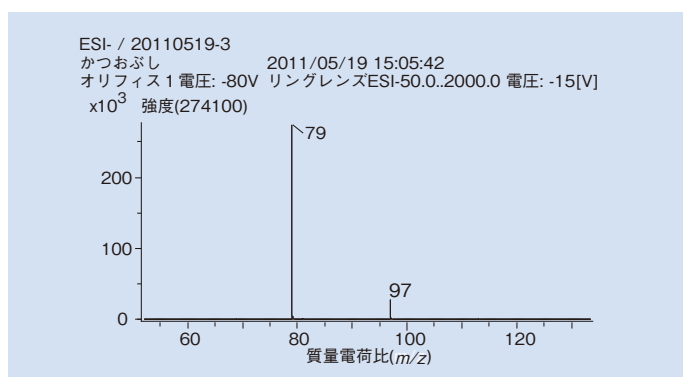


図-4 ピーク2の負イオンESIスペクトル(リン酸)

2. GC/MS分析

削り取った鰹節をヘッドスペース用の試料管に採り密閉後にSPMEファイバーを刺し、室温の条件下で30分間吸着し測定した。カラムはメチルシリコン系のZB-1、膜厚3 μ m、長さ60mのものを使用した。本カラムは炭酸ガスと窒素ガスが分離できる能力を持ち、香気成分などの低沸点化合物の分析には適している。

装置: JMS-700高性能二重収束質量分析計 (MStation)
SPMEファイバー: 75 μ m Carboxen™ PDMS (SUPELCO)
カラム: ZB-1, 0.32mm ϕ ×60m, 3 μ m
カラム温度: 40℃で5分保持、10℃/minで200℃まで昇温
注入口温度: 200℃
スプリット注入: 1/15
流量: 1.5mL/min、イオン化室温度: 220℃、イオン化電圧: 70eV
イオン化電流: 50 μ A、イオンマルチ: 1.5kV

その結果を図-5に示す。それぞれのクロマトピークのスペクトルを評価し、NISTライブラリーから検索して解析した。その結果、主成分は酢酸とトリメチルアミンであった。鰹節はかつおの切り身を発酵させた食品である。トリメチルアミンは魚臭の成分であり、酢酸は発酵過程で生成するので、これらの成分の存在は十分に評価できる。

各ピークの解析結果を以下に示す。

1. トリメチルアミン
2. 酢酸
3. プロピオン酸
4. フルフリルアルコール

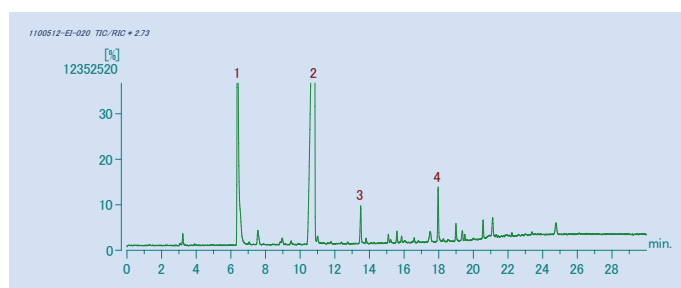


図-5 鰹節の香り成分のトータルイオンクロマトグラム

一例としてピーク1(トリメチルアミン)のスペクトルを図-6に示す。分子量は59であるが、水素が脱離したフラグメントイオン58がベースピークとして出現している。

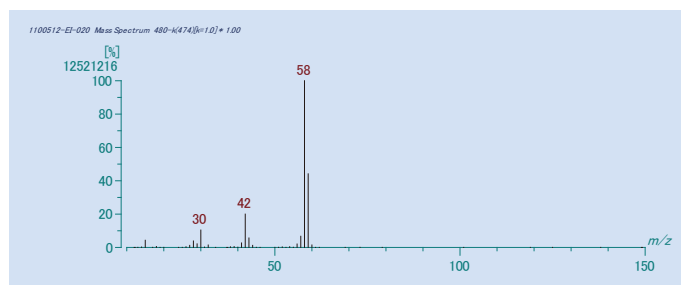


図-6 ピーク1のスペクトル(トリメチルアミン)

まとめ

鰹節のうまみ成分と香気成分をLC/MSとGC/MSにより評価した。濃縮や夾雑成分などの取り除く特別な前処理はしておらず、削り取った鰹節をそのまま分析した。その結果、目的としたうまみ成分のイノシン酸やその関連物質を検出し、ESIスペクトルから帰属することができた。香気成分の分析では主成分として酢酸、トリメチルアミンの存在は意外であったが、鰹節の風味を醸し出していると考えられる。

はじめに

WDSとEDSは、どちらもX線分光器の名称であり、波長分散型X線分光器(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)とエネルギー分散型X線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)のことです。これらのX線分光器を使用して、電子線照射によって発生する特性X線による微小領域の分析を行います。なお、WDSを複数搭載した装置をEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)、EDSを搭載した装置をSEM-EDSと呼ぶことが多い。

WDS、EDSともに、一般に原子番号 $_{5}B$ ($_{4}Be^*$)以上の元素について、固体試料の微小領域(μm オーダー)における定性分析、定量分析を行うことができます。また、試料表面に電子線を走査、またはステージを走査させながら元素分布を測定することが可能なので(面分析、線分析)、品質管理から材料研究の分野まで、幅広い用途に用いられています。WDS、EDSはそれぞれ特徴を持っていますので、両者の概要について説明し、その仕組みについて解説します。

* $_{4}Be$ K α 線を検出できる分光素子が必要

* EDSではUTM(Ultra-Thin Window)で $_{4}Be$ 以上
Be Window(Be Win.)で $_{11}Na$ 以上

WDS・EDSの特徴

EDSは操作が簡便で、全元素範囲の分析が迅速に行えますが、WDSではEDSに比べて多くの分析条件の設定が必要であり、同時に測定可能な元素数は搭載した分光器数に依存します。一方、WDSはエネルギー分解能が優れているため、EDSに比べてX線の重なりが比較的少ない上、P/B比が良く、検出限界値も優れています。これらの特徴を表1に示します。

表1.WDSとEDSの特徴

	WDS	EDS
全元素定性分析時間	約3分(*1)	約30分(*2)
多元素同時分析	分光器の数	全元素
エネルギー分解能(Mn-K α)	約10eV	約140eV
P/B比	約300~1000	約100
検出限界	約0.01%(*3)	約0.2%(*3)
分析元素	$_{5}B$ 以上 $_{4}Be$ 以上(要分光素子)	$_{4}Be$ 以上(UTW) $_{11}Na$ 以上(Be Win.)

*1 測定条件、分光器の構成による

*2 測定条件による

*3 測定条件、元素による

図1に、タービンブレードに使用される耐熱合金の定性分析スペクトルを示します。WDSは分光結晶毎(分光器毎)に分割された測定結果が、横軸を波長または波長と比例する分光器位置を示すL値(後述)として、複数のチャートにその範囲のスペクトルとして表示されます。一方、EDSは全元素の測定結果が横軸エネルギー値のチャート1枚に表示されます。いずれも、結果として同定されたピーク位置に元素記号が表示されます。

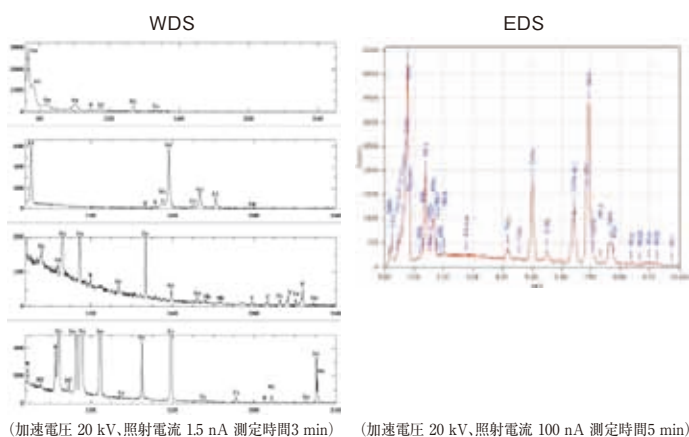


図1.WDSとEDSの定性スペクトル例

WDS分析は、分析箇所を正確に分析位置(ローランド円上)に移動する必要があります。定性分析では複数の分光器を同時に駆動して全元素範囲を測定します。一般的にEDSよりも測定時間が掛かります。一方、EDS分析は予め観察した表面の分析指定位置に電子ビームを照射し、全元素範囲のスペクトルが同時に収集されるため、定性分析を迅速に行うことができます。しかしながら、エネルギーが近接するピークが存在する場合、EDSではエネルギー分解能が悪いために複数のピークが重なり合ったスペクトルとなりますが、WDSでは分離したピークとして検出される場合が多い。

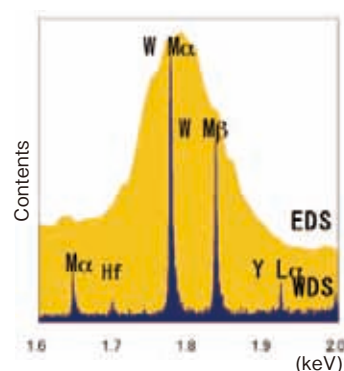


図2.WDSとEDSのスペクトル比較

図2はタービンブレードのWDS、EDSスペクトルを、1.6~2.0 keVのエネルギー範囲において比較したものです。EDSでは、W Ma、M β 線が分離できておらず、またそのピークの裾野にY La線のピークが重なっていますが、WDSでは各ピークが分離されていることがわかります。さらにEDSではP/B比が悪いために微量のHfについても、検出されるかどうかの判断は難しい結果となっています。

次に、タービンブレードのマップ分析例を図3に示します。主要元素であり、分布境界のはっきりしている元素ではWDSとEDSに大きな違いはないが(例:Cr)、EDSでは微量な変化の識別が難しい場合もあります(例:Co)。また、軽元素の感度とP/B比はWDSの方が優れているため、明瞭な分布を示しています(例:C)。さらに、EDSではYのマップがWと同様の分布となっている。これは図2に示したように、Y La線のピークがW M線のピークと重なり、かつYは微量であるため、Wの影響で本来とは異なる分布が得られてしまった結果と言えます。一方、WDSではY La線はW M β 線と分離できているため、このようなX線の重なりによる誤認が発生する場合は少ない。このように、EDSのエネルギー分解能ではX線の重量が問題となるケースも多いため、WDSに比べて結果の解釈には注意を要します。

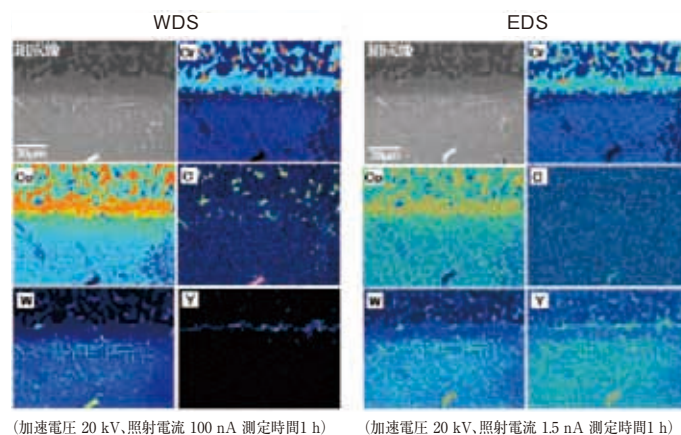


図3.WDSとEDSのマップ分析結果

EDSの基礎

のための基礎知識…その1

信号の発生と原理

二次電子・反射電子

加速された電子が試料に照射された時に生じる散乱のモデルを図4に示します。電子は試料内部で主に弾性散乱によって方向を変え、非弾性散乱によってエネルギーを失いながら試料中に拡散していきます。この散乱の過程で試料中の電子が外部にたたき出され二次電子が発生します。また、入射電子の一部はエネルギーをほとんど失わず、後方に弾性散乱され、反射電子となります。試料から発生する二次電子は数十eV以下と低エネルギーであるのに対し、反射電子は高エネルギー領域に分布します(図5)。

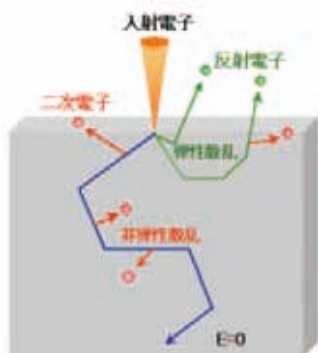


図4. 試料中での電子の散乱

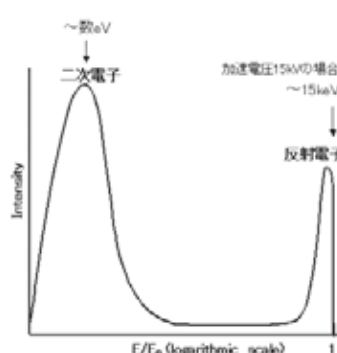


図5. 電子のエネルギー分布の模式図

次に、各信号の発生量について説明します。二次電子の発生領域を図6に示します。試料から発生する二次電子のエネルギーは極めて低いため、ごく表面(〜10 nm)からのみ試料外に抜け出すことができます。そして、その量は主に電子線と試料表面のなす角度に依存します。すなわち、電子線と試料面が平行になるほど多くなり、特に試料のエッジ部分からの発生量は多くなります。このエッジ部分で明るいコントラストを生じる効果はエッジ効果と呼ばれ、この二次電子の試料からの発生は、光の反射、散乱と似たところがあるため、特に形態観察に適していると言えます。一方、反射電子の発生量は試料の原子番号に依存し、構成元素の原子番号が大きいほど多く、原子番号が小さいほど少なくなります(図7)。すなわち、反射電子像は平均的な原子番号が大きい箇所ほど明るく、小さいほど暗く表示され(Zコントラスト)、これを利用した反射電子組成像(COMPO)は、像観察だけでなく、分析の補助手段としても有用です。

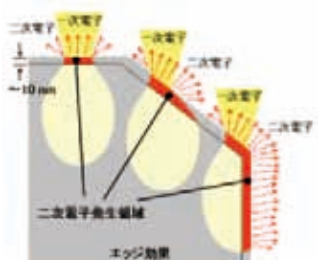


図6. 二次電子発生領域

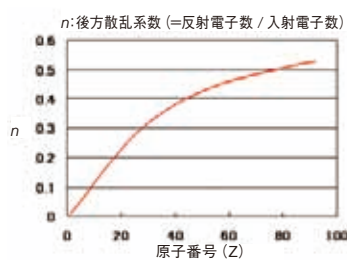


図7. 反射電子発生量

特性X線

X線は波(波動性)としても粒子(粒子性)としても取り扱うことができます。WDS分析ではX線の波動性を利用した分光と粒子性を利用したX線の計数を行っており、EDS分析ではX線はエネルギーを持った粒子として取り扱い、検出エネルギー値(keV)が元素を識別するために使用されます。

電磁波の一覧を図8に示します。X線は電磁波の一種です。可視光線の波長が400〜800 nmであるのに対し、X線の波長は0.001〜10 nm程度で、EPMAで扱うX線はこの中でも0.1 nm〜10 nmの波長範囲です。

加速された電子が試料に照射されると、試料中の原子との衝突過程の中でX線が発生します。このX線は元素固有の波長(エネルギー)を持った特性X線と、波長(エネルギー)に対して連続的に分布する連続X線に分けることができ、特性X線の波長やエネルギーを測定することにより試料に含まれる元素を知ることができます。連続X線はバックグラウンドとして処理されます。

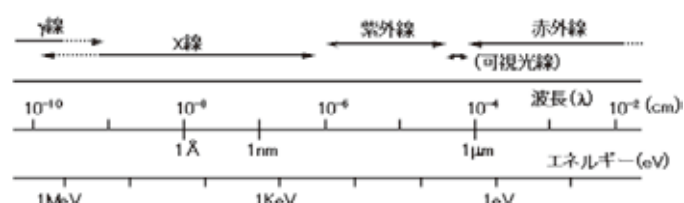


図8. 電磁波の種類

特性X線の発生モデルを図9に示します。高エネルギーの電子(一次電子)が試料中の原子と衝突すると、内殻側の軌道内電子が殻外に弾き出されます。この弾き出された電子は二次電子となります。電子がはじき出され、エネルギー的に不安定になった原子は安定な状態に戻るために殻内に生じた空孔に外殻の軌道から高いエネルギーを有する電子が遷移します。この際、外殻と内殻のエネルギー単位差の余剰エネルギーをX線として放出したものが特性X線です。この特性X線の波長やエネルギーは元素毎に決まっているため、この波長あるいはエネルギー値を計測することで、X線を放出した元素を特定することができます。また、この特性X線には名前がつけられており、K軌道への遷移で発生したX線はK系列X線(通称 K線)と呼ばれ、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 、 $K\beta_1$ 等があり、L軌道への遷移で発生したX線はL系列X線(通称 L線)と呼ばれ、 $L\alpha_1$ 、 $L\alpha_2$ 、 $L\beta_1$ 等があります(図10)。

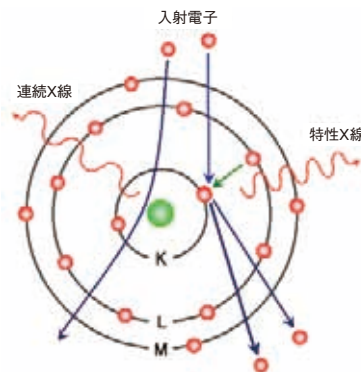


図9. 特性X線の発生

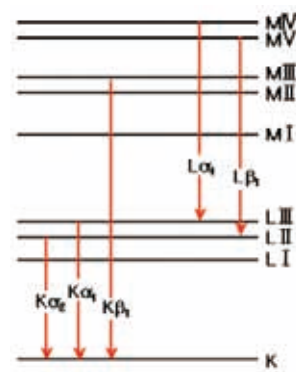


図10. 特性X線の種類(一部)

はじめに

JMS-S3000 “SpiralTOF”は、17mのらせん状のイオン軌道によりMALDI法でイオン化した試料を高分解能かつ高質量精度で測定することが可能である。更にTOF-TOFオプションを装着することで、生成されたイオン群から特定の m/z のイオンをプリサーサイオンとして選択し、ガスと衝突させて生じたプロダクトイオンを観測することが可能である。その衝突の際の運動エネルギーが20keVと高いため、衝突誘起解離(CID)の中でも高エネルギーCIDと呼ばれる現象が起き、C-C結合などの比較的高いエネルギーの結合を開裂させることが可能である。今回はこの“SpiralTOF”を用いた脂質の解析例を紹介する。脂質は、生体内で生体膜やエネルギー貯蔵の役割を果たし、脂肪酸部分の構造により性質が異なる。核磁気共鳴装置などの測定でも脂肪酸部分の不飽和結合や分枝の存在を確認することは可能であるが、それらの位置を同定することは容易ではない。しかし、高エネルギーCIDでしばしば見られるチャージリモートフラグメンテーション^[1]由来のシグナルを観測することで、スペクトルから不飽和結合や分枝の位置を直接同定することが可能となる。本報告では、脂質の中でもスペクトルが比較的シンプルとなる単純な脂質であるトリアシルグリセロール(TAG)を試料とする。

解析例

図2にTAGの3つの脂肪酸が、ステアリン酸となったトリステアリンのプロダクトイオンスペクトルを示す。高質量域のピークを拡大すると14間隔のピークが観測されている。これは、チャージリモートフラグメンテーション由来のシグナルであり、トリアシルグリセロールであればグリセリン近傍にNaが付加され、チャージが固定されることにより観測される(全ての測定で、Naをカチオン化剤として試料に加えている)。ステアリン酸は、単結合で炭素が結合しているために CH_2 に相当する14間隔のピークが観測されている。次に図3にTAGの3つの脂肪酸が、オレイン酸となったトリオレインのプロダクトイオンスペクトルを示す。オレイン酸は、単結合で結合した炭素鎖の中に不飽和結合が1つ存在している。図2と図3の高質量域を比較すると、図3では14間隔のピークが観測されているのに対して、図3では14間隔の間に54間隔のピークが観測されている。この間隔に相当する部分に不飽和結合が存在し、ピークのパターンから直接不飽和結合の位置を同定することが可能となる^[2]。

まとめ

JMS-S3000 “SpiralTOF”で測定を行うことで、高エネルギーCIDでしばしば観測されるチャージリモートフラグメンテーション由来のシグナルが観測され、今回示した3つの脂肪酸が同じTAGだけでなく、より複雑な3つの脂肪酸が異なるTAGやリン脂質、糖脂質についても構造解析を行うことが可能となる。



図1. JMS-S3000
“SpiralTOF”

参考文献

- [1] M. L. Gross, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 118/119, 137 (1992)
「Charge-remote fragmentations: method, mechanism and applications」
- [2] N. Akimoto, Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan 46 (1998) 228
「高エネルギーCID-MS/MS法による構造解析」

参考資料

- MS Tips No. 173 「SpiralTOFを用いた低分子量化合物のMS/MS測定例」
MS Tips No. 178 「"SpiralTOF" TOF-TOFオプションを用いたトリステアリンの解析例」
MS Tips No. 182 「"SpiralTOF" TOF-TOFオプションを用いたトリオレインの解析例」
59th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics MP13 240

誘起解離による脂質の構造解析

型質量分析計 JMS-S3000 MALDI-SpiralTOF

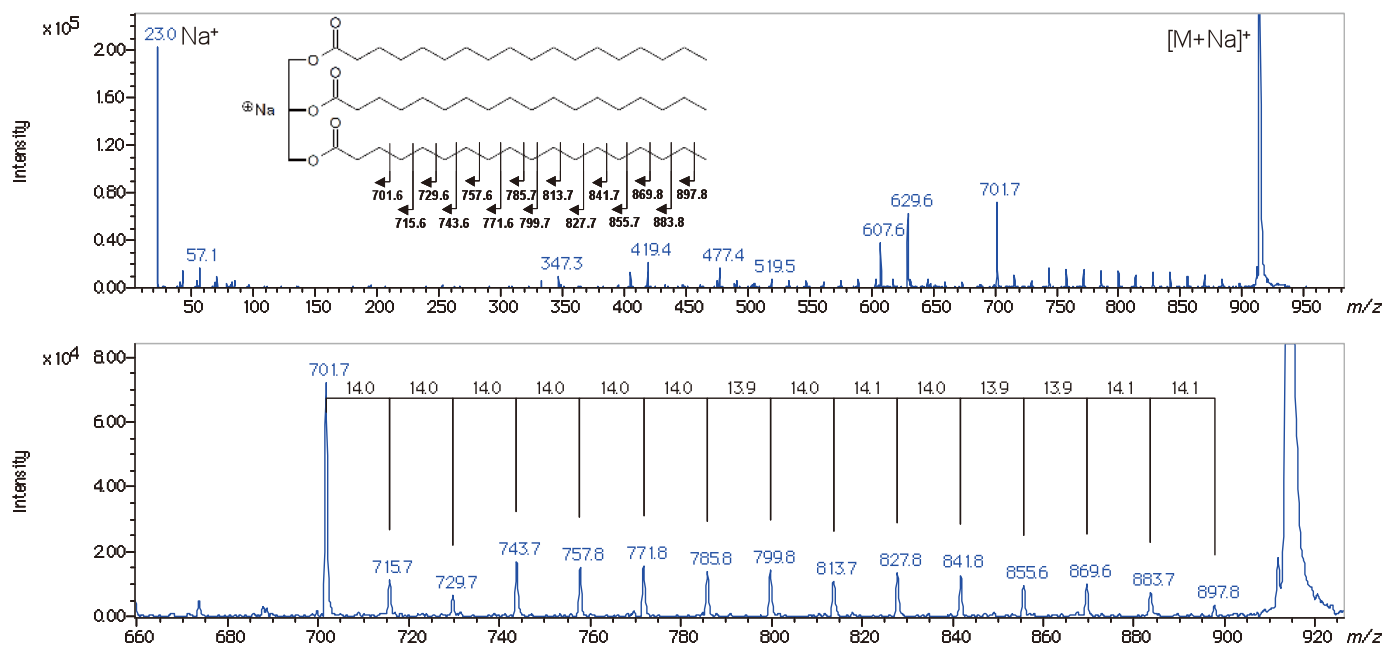


図2. トリステアリンのプロダクトイオンスペクトル
(上段:全体、下段:高質量域)

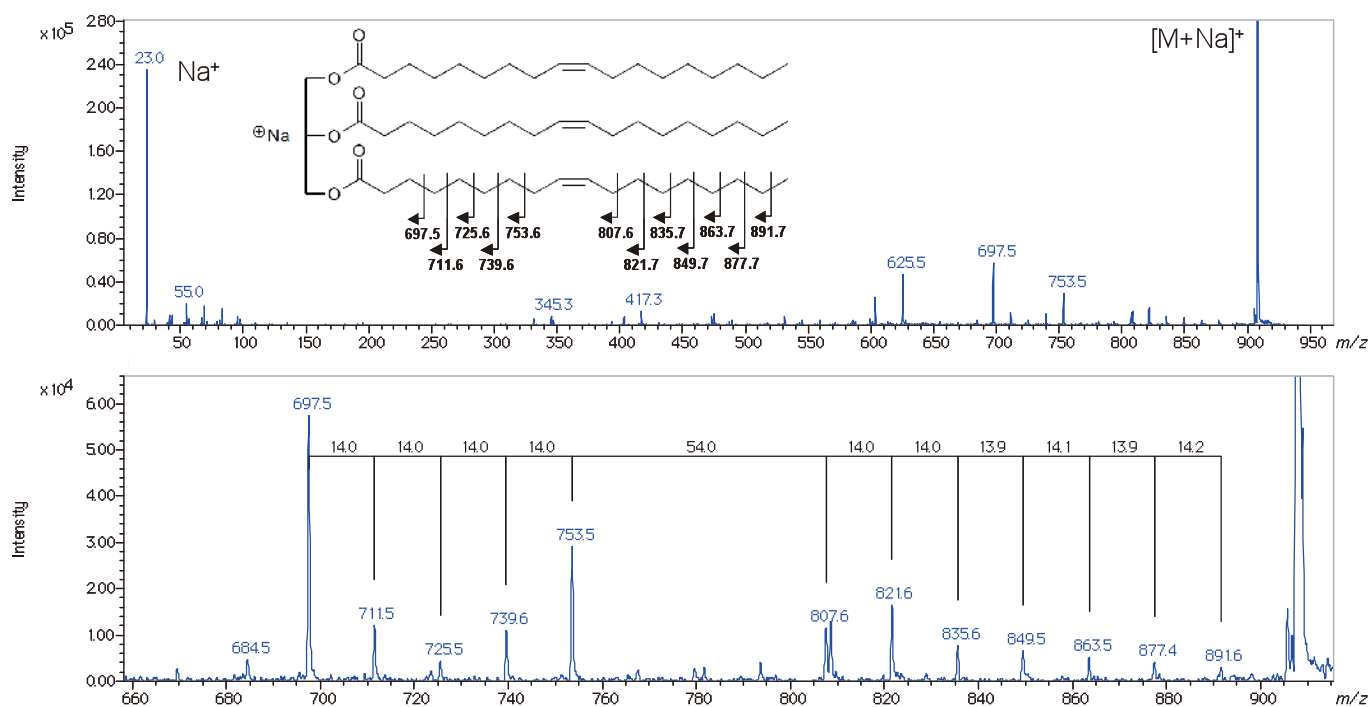


図3. トリオレインのプロダクトイオンスペクトル
(上段:全体、下段:高質量域)

INFORMATION

講習会スケジュール

■場所：日本電子(株)本社・昭島製作所 日本電子(株)データムソリューション事業部

■時間：9:30～17:00

●電子光学機器 ●計測検査機器

装置	コース	期間	主な内容	8月	9月	10月	11月
TEM 基本	(1)TEM操作の基礎と原理	1日	TEMに携わる方の入門コース				
	(2)1011標準	2日	TEMの基礎知識と操作技術				
	(3)1400標準	2日	基本操作技術の習得		15~16		
	(4)2100F標準	3日	基本操作講習	24~26	14~16		
TEM 応用	(1)生物試料固定包埋	1日	生物試料の固定包埋法と実習		12		
	(2)ウルトラミクロトーム	2日	ミクロトームの切削技法と実習		13~14		
	(3)IS試料作製	2日	ISによる各種薄膜試料作製				
SEM 基本	(1)6700F FE-SEM標準	3日	FE-SEMの基本操作	10~12		12~14	
	(2)7000F TFE-SEM標準	3日	TFE-SEMの基本操作		14~16		
	(3)6510/6610SEM標準	3日	JSM-6510/6610 SEM基本操作	8~10	6~8	5~7	
	(4)LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作		9		
	(5)EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	25~26	29~30	27~28	
	(6)CP試料作製*	2日	CPによる断面試料作製技法と実習	24~25	27~28	25~26	
EPMA 基本	(1)定性分析標準	4日	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	30~9/2		25~28	29~12/2
	(2)定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作		5~6		
	(3)カラーマップ標準	2日	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作		7~8		

*全く新しい断面試料作製法で従来までのFIB法、機械研磨法よりも精度の高い断面が簡単に得られます。
 ・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行ないます。
 ・上記コース以外にも特別コースを設定することは可能です。

●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	8月	9月	10月	11月
NMR 基本	(1)ECA/ECX/ECSシリーズ	3日	1D/2Dの ¹ H、 ¹³ Cの基本操作	9~11		4~6	
	(2)ECA/ECX/ECSシリーズ (Delta V5.0)	3日	1D/2Dの ¹ H、 ¹³ Cの基本操作		13~15		15~17
	(3)NMRビギナーズ	2日	NMR装置の基礎知識の整理				
	(1)NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定知識の整理と確認	31			24
	(2)NOESY (1D&2D) (Delta V5.0)	1日	NOE測定知識の整理と確認	30			22
	(3)NMR緩和時間測定	1日	緩和時間測定と注意点			25	
	(4)NMR緩和時間測定 (Delta V5.0)	1日	緩和時間測定と注意点			26	
	(5)固体NMR (Delta)	2日	固体NMR測定基本操作	23~24			
	(6)固体NMR (Delta) (Delta V5.0)	2日	固体NMR測定基本操作	25~26			
	(7)DOSY (Delta)	1日	DOSY測定と注意点		22		
	(8)DOSY (Delta) (Delta V5.0)	1日	DOSY測定と注意点		21		
	(9)qNMR (Delta)	1日	qNMRの概要・測定操作				
(10)多核NMR測定	2日	多核測定のための知識と基本操作					
(11)多核NMR測定 (Delta V5.0)	2日	多核測定のための知識と基本操作					
(12)No-D NMR	1日	No-D NMRの概要・測定操作		29			
MS 基本	(1)T100LC/CS/LP基本	2日	T100LPシリーズの基礎解説と基本操作			13~14	
	(2)T100GC基本 (WinXP)	2日	T100GCの基礎解説と基本操作 (WinXP)			5~6	
	(3)T100GC基本 (Win7)	2日	T100GCの基礎解説と基本操作 (Win7)				
	(4)Q1000GCMkII基本	2日	MSの基礎解説と定性・定量測定	23~24	6~7		
	(5)Q1000GC (K9) 基本	2日	MSの基礎とK9の定性・定量測定			6~7	
	(6)MStation基礎	3日	MS700の基礎解説と低分解能測定				
	(7)GC/MSビギナーズ	1日	GC/MSの基礎知識				
	(1)T100GC (FD) (WinXP)	1日	T100GC FDの基礎解説と基本操作			7	
	(2)MS700/800定量	3日	MSの基礎的なSIM測定	17~19			
	(3)MS-700精密質量測定	1日	EI/FABの精密質量測定				
	(4)Q1000GC MKII CI/DI	1日	化学イオン化法および直接導入による測定				
	(5)Q1000GCMkII定量応用	1日	Escrimeの応用操作		8		
(6)Escrime基礎	1日	Escrimeの基本操作			20		
(7)Escrime応用	1日	Escrimeの応用操作			21		
(8)ヘッドスペースStrap	1日	H.S.法によるVOC分析	19				

- qNMR(Delta) コースを新設しました。定量的NMR測定の解説と実習を行います。
- 「GC/MS ビギナーズコース」と「NMR ビギナーズコース」では、装置に関する基礎知識の解説を行います。操作実習は行いません。
- NMR 応用コースは、ECA/ECX/ECS シリーズ (Delta) 対象です。その他の装置の基本と応用コースについては別途お問い合わせください。
- 各コースの詳細については、ホームページをご参照ください。

講習会は計画停電の影響で、やむを得ず中止とさせていただきます場合があります。今後の講習会スケジュールに関しましては、弊社ホームページでご確認頂くようお願いいたします。

講習会のお申し込みは

日本電子(株) データムソリューション事業部
ホームページにての受付をご利用下さい。

ホームページ <http://www.datum.jeol.co.jp>

電子光学機器・計測検査機器・分析機器講習会のお問い合わせは
日本電子(株) データムソリューション事業部
R&D企画推進室 R&Dビジネスサポート部 講習受付まで
TEL 042-544-8565 FAX 042-544-8461



日本電子は高い技術で品質と環境に取組んでいます。



このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。

JEOL ANALYTICAL NEWS
2011年7月発行 No. 088
編集発行/日本電子(株) データムソリューション事業部

ご意見・ご質問・お問合わせ

日本電子(株) 営業戦略本部 営業企画室
e-mail: sales@jeol.co.jp
FAX: 042-528-3386

日本電子株式会社

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 <http://www.jeol.co.jp>

営業戦略本部

〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3・新鈴春ビル3F TEL(042)528-3381 FAX(042)528-3386
 支店：東京(042)528-3261・札幌(011)726-9680・仙台(022)222-3324・筑波(029)856-3220・横浜(045)474-2181
 名古屋(052)581-1406・大阪(06)6304-3941・関西応用研究センター(06)6305-0121・広島(082)221-2500
 高松(087)821-0053・福岡(092)411-2381

データムソリューション事業部

サービスサポート：

東京(042)526-5020・札幌(011)736-0604・仙台(022)265-5071・筑波(029)856-2000・横浜(045)474-2191
 名古屋(052)586-0591・大阪(06)6304-3951・広島(082)221-2510・高松(087)821-0053・福岡(092)441-5829

<http://www.datum.jeol.co.jp>

〒196-0022 東京都昭島市中神町1156
TEL(042)542-1111 FAX(042)546-3352