

ANALYTICAL NEWS

JEOL

No. 090

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-7100F
 - JMS-800D UltraFOCUS
- 技術情報
 - WDS、EDS分析のための基礎知識…その3
 - エレクトロスプレーイオン化質量分析で使用する質量校正物質
- 講習会スケジュール

「セミコンジャパン」 出展のご報告



半導体製造装置・材料に関する世界最大の国際展示会『セミコンジャパン2011』が2011年12月7日(水)～9日(金)幕張メッセで開催されました。本年度は来場者総数約6万6600人、出展社総数831社、2,192小間の規模となりました。来場者総数は微増しましたが出展社総数は微減し、年々減少しています。半導体市場の動向が不透明であるものと推察します。

弊社ブースでは、ハイエンドでご使用いただく、新商品のスポットビームJBX-9500と世界中でご使用いただいている最先端透過電子顕微鏡のJEM-ARM200Fのタペストリー(旗)を用意し、ブランドイメージとさせていただきました。実機展示に関しては、分析展でも好評であったタッチパネル操作(Easy operation)の『InTouchScope』JSM-6010LAをはじめ、デバイス開発から故障解析まで幅広く活用されるCADとのリンケージを図ったFIBとしてJIB-4000を展示しました。これらの商品は、今やコモディティ化しており、幅広く使用され、誰でも簡単に早く結果を出せることが望まれています。これらの市場要求のもとに、『InTouchScope』

JSM-6010LA のデモンストレーションでは、iPadを用いたりモット操作を前面に紹介させていただきました。JIB-4000は操作性と大電流加工を可能とした、ハイスループットと最小フットプリントの紹介をさせていただきました。弊社ブースにご来場いただきましたお客様には、心より御礼と感謝を申し上げます。

出展社セミナーでは、『優れた操作性のシングルFIB装置のご紹介』と『新型大口径SD検出器搭載ハイスループット電子顕微鏡の紹介』をテーマとして、展示装置のより具体的なアプリケーションのご紹介とエネルギー分散型X線分析装置を搭載したハイスループット分析やオート機能をふんだんに盛り込んだ新しい透過電子顕微鏡JEM-2800をご紹介させていただきました。

次のセミコンジャパンは2012年12月5日(水)～7日(金)に幕張メッセで開催される予定です。業界のトレンドを捉えつつ、さらにパワーアップしたソリューション提供を考えていく所存です。

キャンペーンのお知らせ

NMR測定用溶媒特別価格キャンペーン

NMR装置をご使用のお客様対象にISOTEC製NMR測定用溶媒を特別価格にてご提供いたします。

期 間：2012年1月5日(木)～2012年3月23日(金)

対象商品：ISOTEC社製NMR測定用溶媒 **28%OFF**

NMR試料管特別価格キャンペーン

各社NMR試料管特別価格にてご提供いたします。

期 間：2012年1月5日(木)～2012年3月2日(金)

対象商品：Wilmad社製NMR試料管 **20%OFF**
Norell製/シゲミ社製NMR試料管 **18%OFF**

DiATOME社製ダイヤモンドナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロームをご使用のお客様を対象にDiATOME社製ダイヤモンドナイフを特別価格にてご提供いたします。

期 間：2012年1月5日(木)～2012年3月2日(金)

対象商品：DiATOME社製ダイヤモンドナイフ **28%OFF**

住友電気工業株式会社製スミナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロームをご使用のお客様を対象に住友電工製スミナイフを特別価格にてご提供いたします。

期 間：2012年1月5日(木)～2012年3月2日(金)

対象商品：住友電工製スミナイフ **18%OFF**

各系列パーツカタログ全品対象キャンペーン

弊社パーツカタログに掲載しています製品がすべて対象になります。

期 間：2012年1月5日(木)～2012年3月2日(金)

値引き率：総額20万円以上 **15%**、総額20万円未満 **10%**

●お申し込み方法:専用用紙によるご注文に限りです。

弊社ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)キャンペーンから用紙をダウンロードできます。

お問い合わせは

日本電子株式会社 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

EDS/WDSセミナー

～もっと使いこなしたい方のために～

と き：2012年1月24日(火) 13:00～17:00

ところ：総評会館

〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台3-2-11

講 師：日本電子株式会社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

●お問い合わせ先:

日本電子株式会社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 山本まで
TEL:042-526-5095 FAX:042-526-5099

定員 120名
参加費 10,500円

2011年度 NMR基礎の基礎講座<大阪開催>

～きっかけが欲しいあなたに～

と き：2012年2月23日(木)～24日(金)の2日間

ところ：大阪ガーデンパレス

〒532-0004 大阪府大阪市淀川区西宮原1-3-35

TEL 06-6396-6211

講 師：関 宏子先生(千葉大学分析センター)

田代 充先生(明星大学 理工学部)

加藤 敏代(株式会社 JEOL RESONANCE)

●お問い合わせ先:

株式会社 JEOL RESONANCE
ソリューションマーケティング部 サービスサポートチーム 内野まで
TEL:042-526-5226 FAX:042-526-5045

定員 35名
参加費(事前登録制のみ)：一般 30,000円 学生 15,000円

※弊社ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)にセミナー日程を掲載しています。



サポート終了のお知らせ

電子プローブマイクロアナライザJXA-8100/8200にてご使用いただいておりますXM-17041ホストコンピュータシステム(旧サン・マイクロシステムズ製ワークステーションUltra10)のサポートを終了させていただきます。つきましては代替品への更新をお勧めいたします。お問い合わせは最寄りの支店サービス担当までご連絡下さい。

■サポート終了品

XM-17041ホストコンピュータシステム
(旧サン・マイクロシステムズ製 ワークステーションUltra10)

■サポート終了日

2012年3月30日

2011分析機器ユーザーズミーティング(NMR/MS)開催

JEOL分析機器ユーザーズミーティングを昨年11月～12月はじめにかけて、東京と大阪で開催いたしました。東京地区ではNMRユーザーズミーティングが37回目、MSユーザーズミーティングが33回目の開催、大阪地区ではNMRユーザーズミーティングが34回、MSユーザーズミーティングが32回の開催となりました。NMRについては、昨年の4月より新会社 株式会社 JEOL RESONANCE (ジオル レゾナンス)がスタートしており、今まで以上にユーザーサイドに立ったご意見、ご要望が聞ける機会として、今回のミーティングを捉え、技術・営業・サービスが一体となり、お客様に接しました。

講演では、各界でご活躍の方々を講師に招いての貴重な講演をはじめ、基礎的な講演から広範囲な分野での利用、さらに昨年の震災を踏まえての緊急時の対応など、多種に渡ったプログラムで開催させていただきました。また、弊社技術員からも最新の応用技術や解析法などを講演させていただきました。さらに、講演会場に併設して装置展示コーナーとポスター展示も設け、最新機器や情報を紹介する場としても大いにご利用していただきました。このミーティングは多くのユーザーが一堂に会せる場として、参加者間での意見交換や弊社技術員や営業、サービス関係者との情報交換の場としても大いにご利用いただきました。このミーティングが各種分析機器を使った最新情報やアプリケーションが得られる機会として、参加された方々にはますます有意義な会となりました。今後、ますます有意義で充実した「お客様に役立つミーティング」にして行きたいと念じております。またの参加をお待ちしております。



JSM-7100F

サーマル電界放出形走査電子顕微鏡



Observation and analysis of nano structures

ナノ構造の観察

JSM-7100Fのユニークなレンズにより1.2nmの高分解能が得られます。ナノ構造の観察に必要な10万倍以上での観察が可能です。

ナノ構造の解析

開き角最適化レンズにより、電流を増やした時でも、小さい電子プローブ径が得られます。大電流を使うことで、分析精度や元素マップの品質を落とさずに、短時間で分析ができます。

EDS、WDS、EBSDなど、種々の分析装置を使用することができます。

どのような試料でも高性能

JSM-7100Fのレンズは、試料周辺の磁場がありません。磁性材料の観察・分析が制約なくできます。

高安定の電子プローブによる安定した高性能データ

インレンズサーマル電界放出形電子銃により、長時間安定な電子プローブが得られ、いつでも高性能が得られます。プローブ電流が安定するのを待つ必要がありません。

複数のユーザーにより得られた、あるいは、別の日に得られたデータ間の比較が容易にできます。

インレンズサーマル電界放出形電子銃のエミッタは3年保証です。

クリーンな排気系

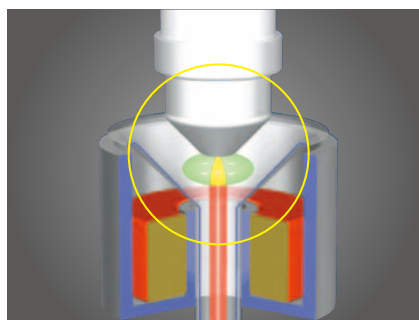
試料交換は、試料交換室を通して行い、試料室は常に清浄な高真空中に維持されます。試料交換は、ユニークなワンアクション機構を採用し、容易に確実に試料の挿入ができます。試料室の排気はTMPでおこなっています。

を充実した高性能解析ツール

形走査電子顕微鏡 JSM-7100F

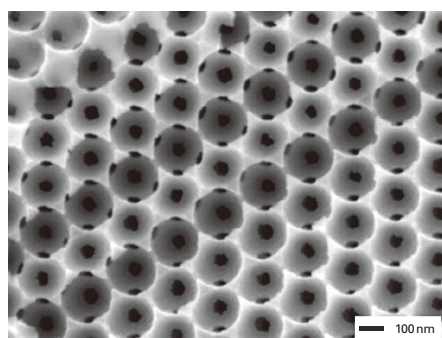
インレンズサーマルFEG

ショットキーサーマルFEGとコンデンサーレンズを融合した効率のよい電子銃です。200nA以上という試料照射電流が得られます。



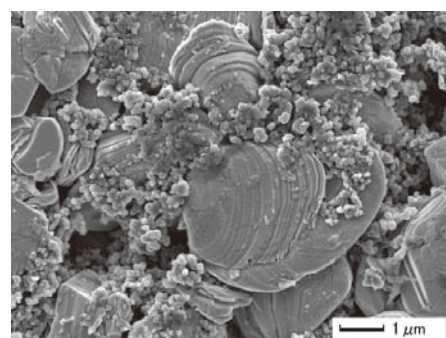
観察

二次電子像、反射電子組成像、STEM像など、種々の情報が得られます。安定なサーマル電界放出形電子銃により、常に高品質の画像が得られます。



Three dimensionally ordered macroporous carbon
× 50,000, 3kV

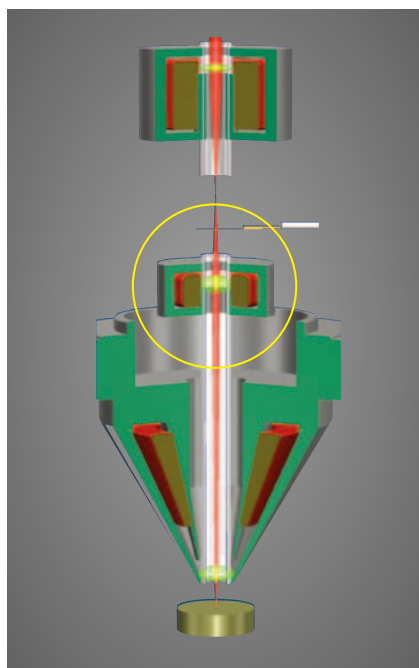
試料ご提供： Professor Andreas Stein
Department of Chemistry, University of Minnesota



リチウムイオン電池正極材（二次電子像）
× 13,000, 3kV

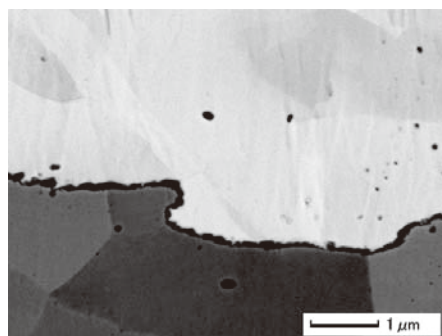
開き角最適化レンズ

開き角最適化レンズは、対物レンズの開き角を自動的に最適化します。分析時など、大きい試料照射電流でも、小さい電子プローブ径が得られます。

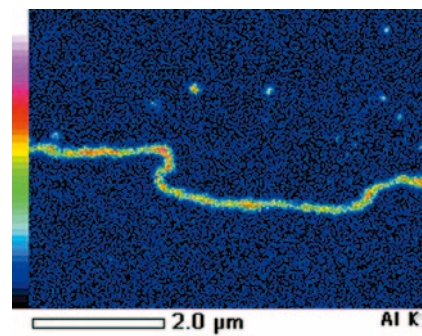


解析

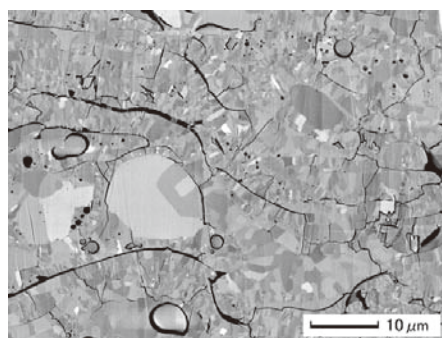
EDSとWDSによる元素分析、EBSDによる結晶方位解析が、効率よく行えます。



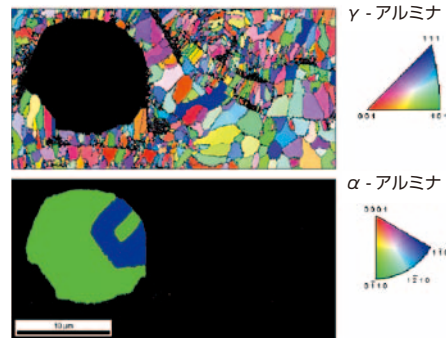
亜鉛メッキ銅板断面（反射電子組成像）
× 20,000, 5kV



亜鉛メッキ銅板断面（EDS 元素マップ）

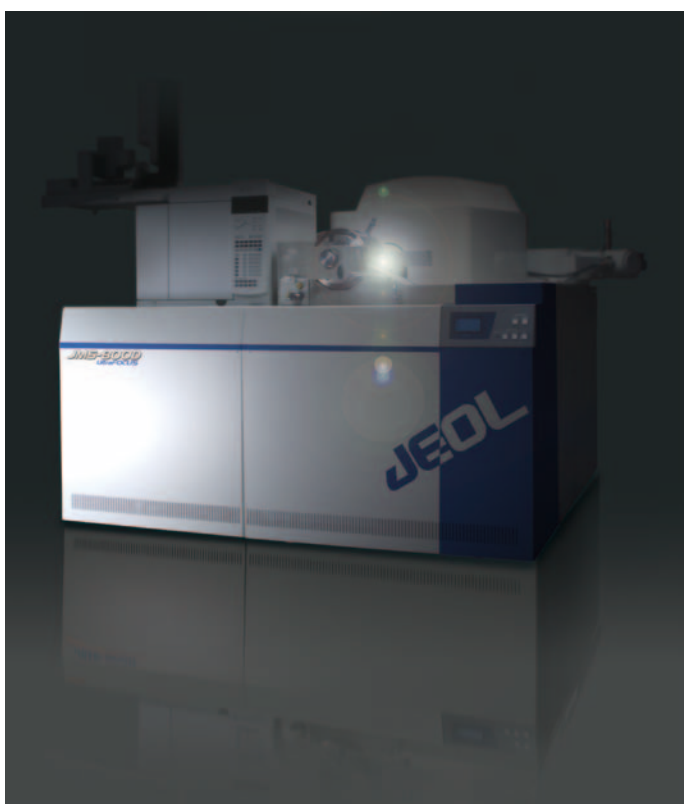


アルミナ溶射膜（反射電子組成像）
× 2,000, 2.5kV



EBSD IPF MAP (ND)

JMS-800D UltraFOCUSはHRGC/HRSIMモードによるダイオキシン類とその関連化合物であるPCBs、PBDEs、およびPOPs化合物に最適な超微量分析にフォーカスした装置です。



ダブルカラムGCインターフェース(オプション)

UltraFOCUSのGC/MSインターフェース部には2本のカラムを同時にイオン源部に接続できるだけでなく、イオン源の真空を破らずに、短時間でカラム交換可能な機能が搭載されています。このことにより、イオン源を常に安定した状態に維持し、極微量分析を行うことを実現しました。

イオン化チャンバー

イオン源部にはソケット形イオン化チャンバーを搭載しました。イオン源の真空を破らずに、フィラメント交換およびイオン化チャンバーの洗浄・交換が可能であり、安定性と容易な保守性を保証します。

高性能磁場

磁場ヨークには磁気特性に優れた積層型ヨークを採用し、低ヒステリシスを実現しました。大型ポールピースは、最新技術であるHIP（熱間等方加圧）法を用いて Fe と Co からなる高透磁性合金を採用しています。これらの積層型磁場ヨークと大型ポールピースを搭載することにより、安定性が高く、再現性の良い磁場環境を実現しました。さらに、幅広いフライトチューブの採用と、フライトチューブの焼き出し機能により高イオン透過率を得ることが可能となりました。これらの技術により JMS-800D UltraFOCUS では、高速な磁場スイッチングのもと、安定した高感度測定を実現しました。

検出器

長寿命なフォトマルチプライヤと、高感度を実現するコンバージョンダイオードの組み合わせにより、より長期に及ぶ安定した高感度を実現しました。同時に、検出器の交換を最小限に止め、保守コストの削減に寄与します。

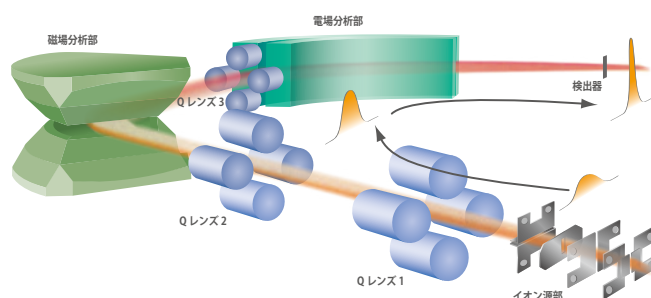
JMS-800D UltraFOCUS

イオン光学系

UltraFOCUSは、QQHQCで構成されたイオン光学系を採用しています。このイオン光学系は、高いイオンビームアクセプタンスを持っており、最小限のスリット数で、低分解能から高分解能での測定を高感度に行えます。

QQHQC型イオン光学系は、3つの四重極レンズ(Qレンズ)を搭載しており、これらは磁場分析部の前に2つ、電場分析部の前に1つ配置されています。前にある2つのQレンズには、磁場分析部でイオンを広く分散させる効果があります。それによって、広いスリット幅において高分解能が達成できるため、高感度での分析が行えます。

Ion optics of The UltraFOCUS



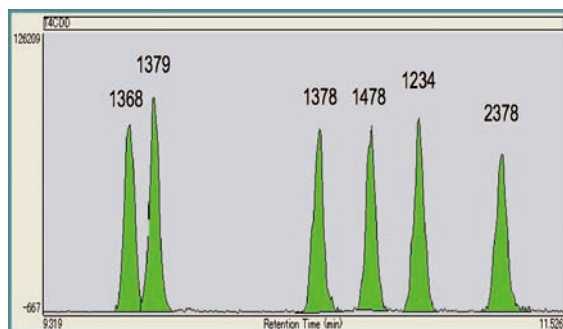
Dioxins / POPs Analysis System

Good UltraFOCUS

高感度測定

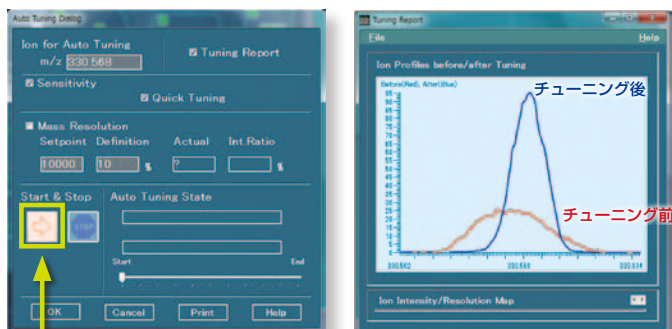
HRSIMモードを使用することにより高感度での測定が可能となります。
【S/N 200以上(4 σ):2,3,7,8-TCDD100 fg,m/z 321.8936,
R=10,000(10% Valley)】。

右のデータは100 fgのTCDDs 1 μ L注入の測定例です。
どのマスクロマトグラムピークもS/N 200をはるかに越える感度を示しています。
UltraFOCUSを使用することにより血液中、生体試料中の数フェモトグラムの
ダイオキシン分析も可能です。



感度の最適化

UltraFOCUSは、精度の高いオートチューニング機能を備えています。
オートチューニング機能による感度の最適化は、感度に係わるすべてのレンズ系を最適値に調整します。



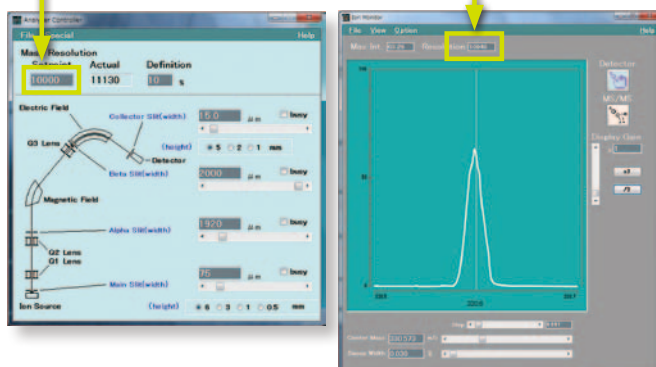
ここをクリックするだけでチューニングがスタート！

分解能の調整

UltraFOCUSは、分解能もコンピューターによりコントロールできます。分解能の値を入力すれば、自動で最適なスリット幅に調整され、必要な分解能が得られます。
設定分解能が得られているかどうかの判断は、ピークモニター中に表示される実測分解能から、一目瞭然です。ピークモニターは、表示m/z軸範囲や強度軸範囲を任意に変更することができます。

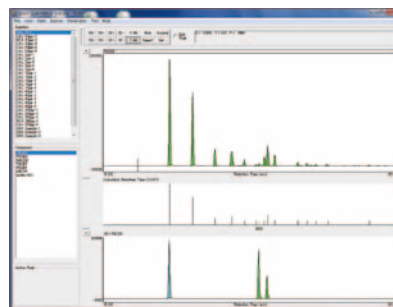
分解能を入力するだけ

実測分解能をリアルタイムに表示



Dioxin定量プログラム

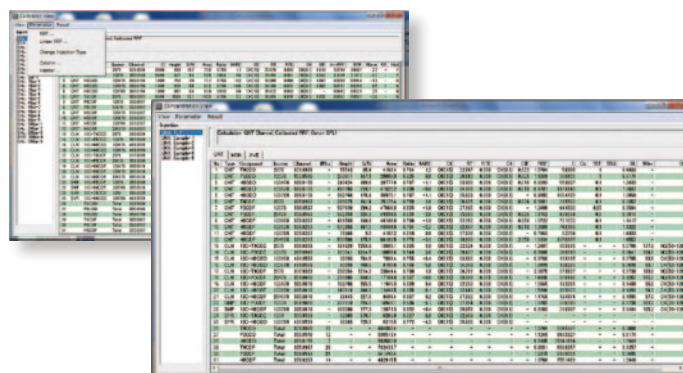
- ・DioKはダイオキシン及びDL-PCBなどを迅速に定量計算するソフトウェアです。
- ・多くの異性体ピークを自動的にアサインし、データ処理の効率アップを実現します。
- ・Dioxin定量プログラム(DioK Ver.4)はMicrosoft Windows 7に対応。
- ・JIS K0311, 0312, US EPA1613, 23, EN1948などのメソッドに対応。



各ダイオキシンピークの同定
上段：TCDD 異性体の SIM マスクロマトグラム
中段：TCDD 異性体の計算クロマトグラム
下段：13C-TCDD ラベル化体の SIM マスクロマトグラム

自動定量

検量線データよりRRF をもとめた後、回収率や定量値の計算を自動に行い、ダイオキシン濃度を算出します。もちろん、定量値にTEFを乗じ、TEQ換算値を記載した報告書の作成も可能です。



分析における注意点

ブラッグの回折条件を満たすように機械的に制御された分光器であっても、特性X線の発生源をローランド円上に乗せなければ、集光条件を満たさないため、X線強度が低下します。ローランド円に対して特性X線の発生源がZ方向(垂直方向)にずれた場合、入射角 θ が変わるため、ブラッグの回折条件が満たされず正しいピーク位置(L値)でのピーク強度が下がります。

図1のグラフに示すように $\pm 40\mu\text{m}$ のずれで10%程度の強度低下が発生します。このようなZ方向のずれを防止するために、電子線の照射軸と同軸に光学顕微鏡が取り付けられており、その焦点はローランド円上の分析位置に固定されています。装置に搭載している光学顕微鏡は焦点深度が浅いため、合焦点(ジャストフォーカス)位置で分析箇所がローランド円上に位置したことを確認でき、Z位置ずれの問題は解消されます。

X軸方向のずれに対しても同様に、入射角 θ が変わるため、ブラッグの

回折条件が満たされず正しいピーク位置(L値)でのピーク強度が下がります。この場合も $\pm 40\mu\text{m}$ のずれで10%程度の強度低下が発生します(図2)。

EPMAではビームシフトによるX線強度の低下を防ぐため、各種点分析(定性分析、定量分析)において分析箇所をローランド円上の分析位置に移動させ、Z軸を合わせて電子ビームを動かさずに(または大きく振らずに)測定を行うことが基本となります。低倍率での面分析や線分析でも同様に、電子ビームを動かさず、ステージ駆動によって分析位置を移動させるステージスキャンを行います。図3に低倍率でのステージスキャンとビームスキャンの面分析例を示します。

試料にはAl鋳物を使用し、加速電圧15kV、照射電流10nA、時間50ms/pixel、倍率500倍で測定を行いました。低倍率のビームスキャンでは分析箇所がローランド円の集光条件から外れるため、各分光器の向きに対してX軸方向(図3の矢印方向)でX線の強度が低下していることが分かります。しかし、X線

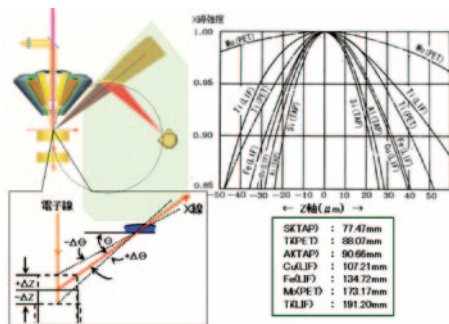


図1. Z軸のズレによるX線強度の低下

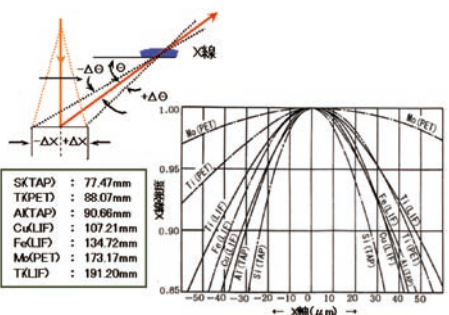


図2. X軸のズレによるX線強度の低下

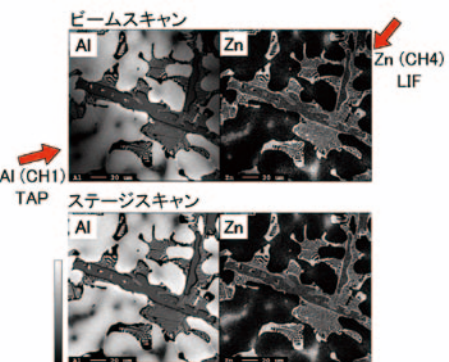


図3. 低倍率でのビームスキャンとステージスキャンの比較

強度の低下が無視できる条件、3,000倍以上の領域(高倍率)でビームスキャンを行っても差支えがありません。また、ステージスキャンで行うマップ測定の場合は、分析領域の4隅の高さを光学顕微鏡で測定し、登録しておくことで面内傾斜に対応してステージ位置(Z)を補正しながら分析を行うことができます。

EDSの概要

EDSとはエネルギー分散型X線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)のことで、走査電子顕微鏡(SEM)との組み合わせにより微小領域の元素分析が可能となります。その概要を図4に示します。測定可能元素は ${}^4\text{Be}$ 以上(ウィンドウによる)で、多元素同時分析を行うことができます。EDSの検出器にはSi(Li)検出器とシリコンドリフト検出器(SDD)がありますが、ここではSi(Li)検出器を例に説明を行います。検出器先端のコリメータ部分では、反射電子などの試料から発生するX線以外の信号が検出器に入ることを防いでいます。その後方に検出器の真空を保持するためのベリリウムや有機薄膜などの軽元素でできた薄膜ウィンドウがあります。さらにその後方にX線を電荷に変換するSi(Li)結晶があり、検出結晶で発生した電荷を電圧信号に変換するFETが配置してあります。

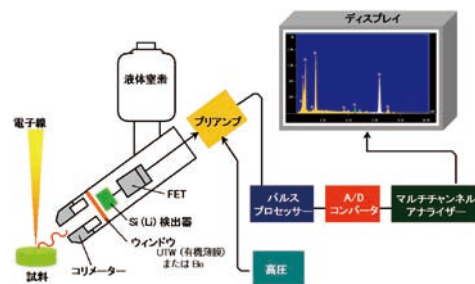


図4. EDS(Si(Li)検出器)の概要

EDSの信号処理の概要を図5に示します。入射電子によって励起されたX線が検出器に入射すると、それぞれのX線のエネルギーに比例した電子、正孔対が作られます。これら電荷担体は検出器に印加された高電圧によって生じた内部電場に沿って両電極に収集され、検出器外部に電流パルスとして出力を与えます。この電流パルスの大きさは入射したX線のエネルギーに比例しているため、この量を正確に増幅することによりX線のスペクトルを得ることができます。検出器で生じた電流パルスは、前置増幅器(プリアンプ)に導かれて、それぞれの電流パルスの量に比例した電圧パルスに変換されます。この前置増幅器(プリアンプ)ではエネルギー分解能の良さを維持するために、初段のトランジスタ(FET)を検出器とともに液体窒素によって冷却しています。変換された電圧パルスは一般的に数十ミリボルト以下の微弱なパルスであるため、さらに増幅器によって数ボルトに増幅されてマルチチャンネル波高分析器に導かれます。マルチチャンネル波高分析器に到達したパルスはそれぞれの波高値に相当するチャンネルに蓄積されます。おのおののパルス波高値は検出器へ入るX線のエネルギーに比例しているため、縦軸に計数値、横軸の各チャンネルにエネル

電子-正孔対の数
X線エネルギーに比例
1対の電子-正孔対=Si 3.9eV

時間ごとの電位差を測定

波高測定
X線エネルギーに比例した
波高の電圧パルス

波高ごとの振り分け

MCA
カウント数

X線エネルギー

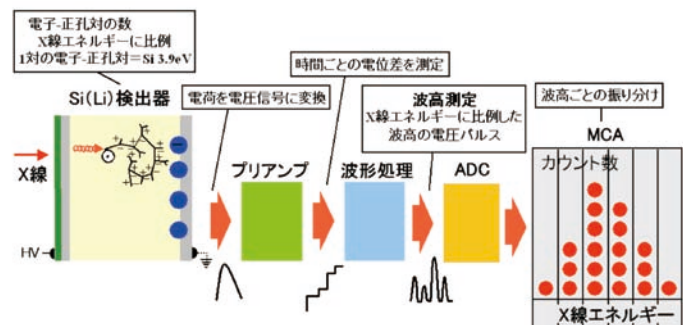


図5. EDSの信号処理の概要

EDSの基礎

のための基礎知識…その3

ギーがそれぞれ対応し、エネルギースペクトルが形成されます。

Si (Li) 検出器

Si (Li) 検出器 (Liを拡散させた半導体Si検出器)の概要を図6に示します。Si(Li)検出器にX線が入射すると、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔対を作るため、出力信号の強さは入射X線のエネルギーに比例します。これを

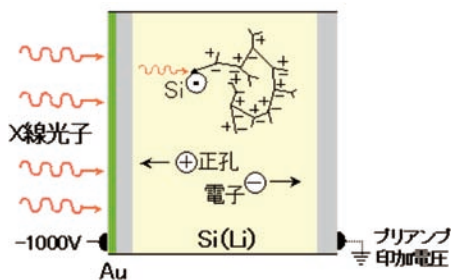


図6. Si(Li) 検出器

電流として取り出し、測定することで入射したX線のエネルギーを知ることができます。Si(Li)検出器では、1対の電子-正孔対は約3.9eVのエネルギーで発生します。例えば、FeのK線 6.4keVの入射エネルギーの場合で1,500~1,600個程度の電子-正孔対が得られます。この電子-正孔対は高電圧の印加された電極側へ移動し、電流として検出されます。この電流はプリアンプで増幅および電圧変換され、この電圧が時系列で計数されます。

測定パラメータの設定

一本のスペクトルに注目した場合、シャープなピークが得られる場合とブロードなピークが得られる場合があります。これらは、測定パラメータのパルスハイアナライザー (PHA) の設定 (プロセスタイム:日本電子製EDSではT1~T4で示されます) に左右されます。

T1, T2は高計数率モード、T3, T4は高分解能モードと呼んでいます。図7に示す階段状の波形は計数された (電圧変換された) X線の信号であり、ある時間内に計数された電圧においてパルス高に変動が生じる

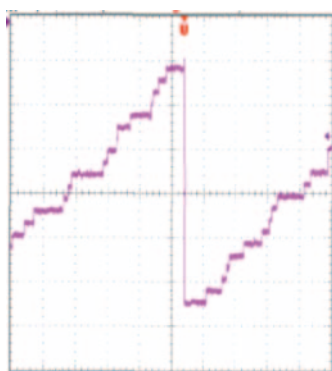


図7. プリアンプからの出力

ことが分かります。プロセスタイム (T) は、この計測時間内の信号を平均化処理する処理時間を決めるパラメータです。

よって、平均化された隣接するパルス高との差がX線のエネルギーに対応しているため、この計測時間を長くすることによって、計数誤差が低減し、エネルギー分解能が上がり、高分解能となります。

図8はプロセスタイムを変えた場合の Au Maの波形を、図9は加速電圧15kV、照射電流1nA、測定時間5secで測定した時

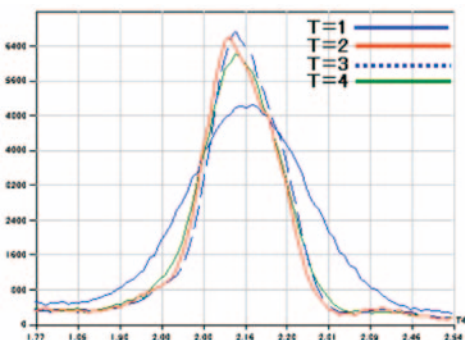


図8. プロセス時間と波形の違い

のC, N, Oのスペクトル形状を示しており、T1~T4へとプロセスタイムを長く設定するほどピークがシャープになることがわかります。定性分析や定量分析結果を確実にするためにはプロセスタイムにT3, T4を設定することが望ましい。分析時のスペクトル表示画面にはデッドタイム (不感時間%) が

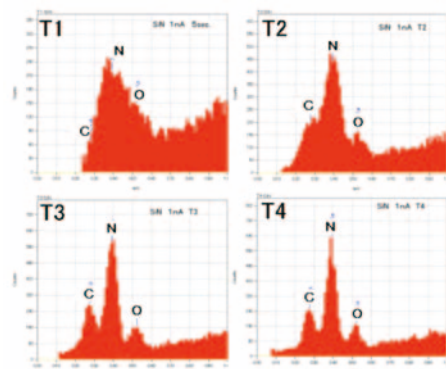


図9. プロセスタイムと波形の違い

表示されています。デッドタイムとは検出器中での電荷収集時間中に別のX線が入射すると、検出器中で発生する電荷は、両者が合計され、パイルアップパルスとして擬似信号となる可能性があるため、この擬似信号を削除している時間です。パイルアップの概念を図10に示します。このデッドタイムはPHAの値と密接に関係しています。一定の入射X線量 (計数値) に対してプロセスタイムを長く取ると、別のX線が入射してくる確率が高くなるためデッドタイムも増加します。このデッドタイムは計数処理に要している時間で、次の計数開始までの間に入ってくる信号は無カウント状態となります。そのため、電子線走査に伴い大量のX線信号を処理するマッピングの場合、プロセス時間を短く設定し処理速度を上げる必要があります。一方、エネルギー分解能を上げる必要性のある定性分析、定量分析においては、プロセスタイムを長く設定する必要があります。

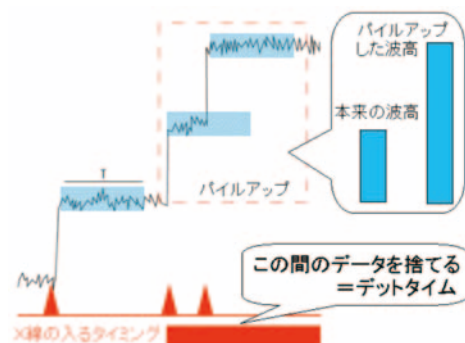


図10. パイルアップとデッドタイムの概念

おわりに

EPMAおよびSEM-

EDSは試料をほぼ非破壊の状態で行える装置として広く使われています。これらの機器で利用される信号の発生およびそれぞれの機器における信号の検出法であるWDSおよびEDS、それぞれの仕組みを理解することは、正しい分析結果を得るために必要なことであるばかりでなく、分析機器の有効な利用、適切な選択のためにも不可欠です。

参考文献

1. 合志陽一・佐藤公隆編：エネルギー分散型X線分析 半導体検出器の使い方 (1989)
2. 日本表面科学会編：電子プローブ・マイクロアナライザー (1998)
3. 木ノ内嗣郎：EPMA電子プローブ・マイクロアナライザー (2001)

質量校正物質は目的とする化合物の質量を正確に計測するための標準物質である。質量を校正するために既知質量とその質量(イオン)を制御する電場や磁場強度を対応付ける。この操作を質量校正とかマスマスキャリブレーションと呼んでいる。質量校正は校正結果を基に目的とする質量を計測するので質量分析を行う上で重要である。

質量校正には外部校正と内部校正の二通りがある。外部校正は質量校正結果を基にして質量を計測する。通常のスเปクトル計測に用いられている。質量精度は質量の大きさに依存し、質量500ぐらいで0.1u以下の精度である。質量校正時からの時間経過とともに質量を制御する電場や磁場強度が変動して質量ずれを生じる。質量補正のために必要に応じて質量校正を行っている。

内部校正は目的の試料と質量校正物質を混合して測定する。経時変化による質量ずれを補正することができ、目的のスเปクトルを正確に計測する。小数点以下3桁までの正確な値を計測し、その精密質量から元素組成を評価することができる。この手法を高分解測定とか精密質量測定と呼んでいる。

イオン化法により最適な質量校正物質が使用されているが、質量校正物質として選択される条件を以下に示す。

- 1) 高質量まで特徴的なスเปクトルが出現する
- 2) 正と負イオンスペクトルを与える
- 3) イオン化室へのメモリーがない
- 4) 目的とする質量と重ならない

代表的なものとして、EIで使用されているPFK(perfluorokerosene)がある。炭化水素をフッ素化した物質である。気化性がありザーバーと呼ばれる専用の試料導入部に貯えられている。必要に応じてイオン化室に導入され、質量校正や装置の性能評価に使われる。イオン化室へのメモリーがなく、元素CHNOからなる化合物と質量の重なりが小さい。スเปクトルは69(CF₃)、119(C₂F₅)、131(C₃F₅)などのピークが強く出現し、質量数69のピークを基準に12uあるいは50u単位で等間隔に1000近くの質量まで出現する。

FABイオン化ではウルトラマーク1621(perfluoroalkyl-phosphazene)、ヨウ化セシウム(CsI)、ポリエチレングリコール(PEG)が多用されている。CsIを用いると正イオン検出であれば133(Cs⁺)を基点に260u(CsI)ごとに出現する。負イオン検出であれば127(I⁻)を基点に260uごとに質量10000の高質量域まで出現し、便利な質量校正物質である。

種々のイオン源を搭載したJMS-700磁場型質量分析装置では、質量の大きさに応じてこれらの質量校正物質を適宜に利用して質量校正を行うので、質量校正物質の選択に不便はない。

しかし、ESIイオン源を搭載した専用の装置ではイオン化が限定されており、最適な質量校正物質が求められている。メーカーにより種々の校正物質が採用され推奨されるが確固たるものはない。ここでは弊社で市販している質量校正物質PEGS-5、YOKUDELNA、YOKUDEMASESS-7000の商品を紹介する。

ESI:

ESI(electrospray ionization)は質量分析のイオン化のひとつで、キャピラリー管(毛細管)の先端に出てきた液滴に高電界を与えると対極に向かってイオン電流を形成する。この現象をイオンスプレーとかエレクトロスプレーと呼び、多価イオンスペクトルを与え、分子量1万を超えるタンパクの分析に評価されている。特徴は多価イオンのみならずプロトン付加イオンを生成し、ソフトなイオン化を与える。溶液を噴霧してイオン化する形態はLC/MSのインターフェースとして採用され普及している。

図-1に弊社の装置JMS-T100LP(飛行時間型質量分析計)に搭載されているESIイオン源の模式図を示す。大気圧の条件下でHPLCからの溶出液を窒素ガス(ネブライジングガス)とともに対極のオリフィスに平行に装置の上部から下方へ噴霧している。噴霧部のキャピラリー管の先端のニードルには2~3kVの高電圧が印加され、HPLCからの溶出液は効率よくイオン化される。生成したイオンはオリフィス1の細孔を通して吸引され、リングレンズ、オリフィス2、イオンガイドを通り、質量分析計で計測される。

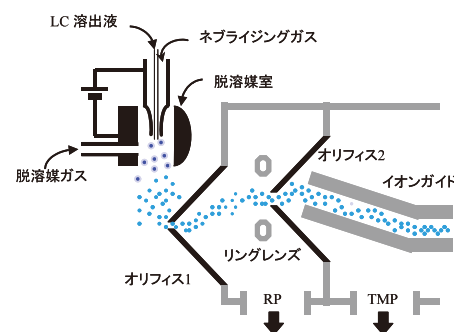


図-1 JMS-T100LPのエレクトロスプレーイオン源の模式図

実験:

ここで採用した質量校正物質は適当な濃度に調整し、メタノールの移動相条件下で導入してスเปクトルを獲得した。スเปクトルに影響を与えるオリフィス1の電圧は質量の大きさに応じて最適化した。PEG1540のスเปクトル測定では多価イオンの生成を防ぐためにオリフィス1の電圧を250Vに設定してスเปクトルを獲得した。

測定条件:

- 装置: JMS-T100LP
- イオン化: 正、負イオンESI
- オリフィス2電圧: 10V
- リング電圧: 10V
- 脱溶媒室温度: 250℃
- ニードル電圧: 2.5kV

1. ポリエチレングリコール

その化学構造はCH₂CH₂Oを単位とする重合体である。質量分析ではその構造や平均分子量が評価され、44uごとにピークが出現するので、正イオン検出での質量校正に利用されている。目的化合物の分子量の大きさに応じて選択して、精密質量測定や装置の性能評価に利用している。

ン化質量分析で使用する質量校正物質

分析があれば解決いたしますー

弊社では平均分子量の異なるPEG200、400、600、1000、1540の5本組をPEGS-5の名称で市販している。それぞれ1g入りで小箱にまとめられている。

ESI測定 of 質量校正ではこれらの物質を混合して使うこともあるが、PEG1540のみで十分に事足りる。図-2にPEG1540のESIスペクトルを示す。スペクトルを解析すると、質量1229を頂点に(M+Na)⁺のピークが44uごとに出現する。強度は低い(M+K)⁺も検出される。質量校正では(M+Na)のピークを採用している。フラグメントイオンとして(44n+1)⁺と(44n+Na)⁺に相当するピークが観測される。

出現するピークを以下にまとめた。使用したシステムでは2本のピークを用いて質量校正を行うと登録した全ピークが自動でアサインされる。ここでは例えば1537と1581のピークから全質量域のピークの質量校正を行っている。スペクトルは44u単位で、類似のピークで出現しており、校正するときはアサインピークを間違えないように注意する。

44n+1: n:1~4 45,89,133,177

44n+Na n:4~12 199,243,287,331,375,419,463,507,569など

44n+18+Na n:20~45 833,921,1097,1449,1581など

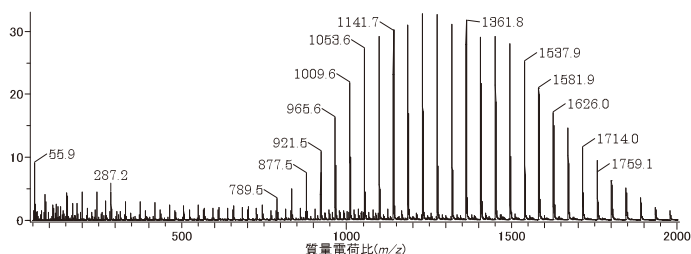


図-2 PEG1540の正イオンESIスペクトル

2.YOKUDELNA

弊社から市販しているESI用標準試薬の名称である。質量2000以上にわたって136uごとに出現し、また正と負イオンスペクトルを与える。図-3、4にその正と負イオンスペクトルを示す。

正イオンスペクトルは159のピークを基点にして136uごとに出現する。

正イオン検出:159+136n 159(CF₃COONa+Na)、

136(CF₃COONa)

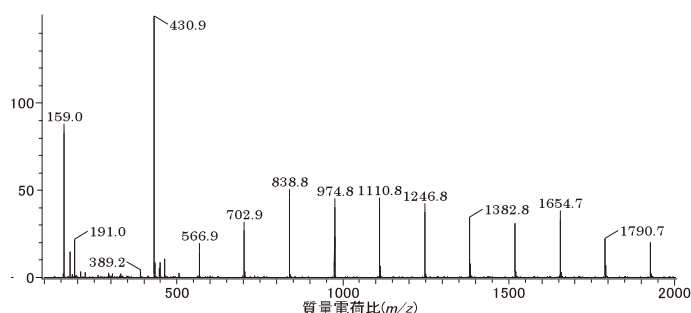


図-3 YOKUDELNAの正イオンESIスペクトル

負イオンスペクトルではピーク113を基点に136uごとに出現する。

負イオン検出:113+136n ピーク113(CF₃COO)

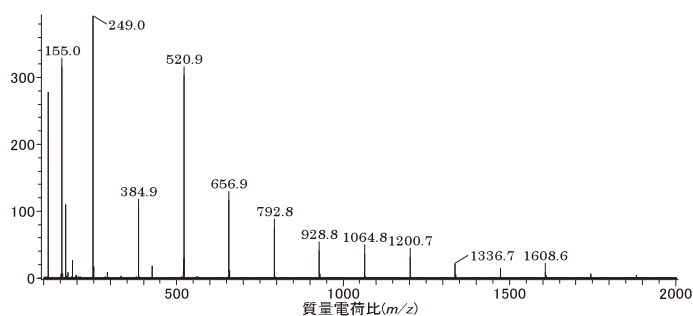


図-4 YOKUDELNAの負イオンESIスペクトル

3.YOKUDEMASESS-7000

質量7000以上にわたって236uごとに出現し、高質量域の質量校正に最適な物質である。正イオンスペクトルは259のピークを基点にして236uごとに出現する。負イオンスペクトルはピーク213を基点に236uごとに出現する。

正イオンスペクトル:259+236n 259(C₃F₇COONa+Na)、

236(C₃F₇COONa)

負イオンスペクトル:213+236n 213(C₃F₇COO)

スペクトルについては弊社ホームページを参照されたい。

http://www.datum.jeol.co.jp/goods_info/analytical/yokudemass/yokudemass-01.pdf

<http://www.datum.jeol.co.jp/ana-news/ana-77.pdf>

まとめ

ESIMSで推奨できる質量校正物質を記した。PEGS-5は正イオンスペクトルのみを与える。目的とする化合物の分子量の大きさに応じて、PEGの質量校正物質を選択すると便利である。YOKUDELNAとYOKUDEMASESS-7000は正、負イオンESIスペクトルを与え、3000以上の質量校正を可能にし、高分子化合物の質量計測に利用できる。また、負イオンスペクトルまで展開でき、カルボン酸やスルホン酸など酸性化合物の構造解析に役立つ。

試薬紹介:

1.FAB/APCI/ESI用標準試薬

PEGS-5(PEG-200,400,600,1000,1540 それぞれ1g入)

(P/N780322517) 3万円

2.YOKUDELNA(P/N780321090) 10mL入 2万円

3.YOKUDEMASESS-7000(P/N780366841) 10mL入 2万円

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	2月	3月	4月	5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		12~13	19~20
		(4)2100F標準	3日	基本操作講習			18~20
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		16	21
		(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	16~17		17~18
		(3)IS試料作製	2日	ISによる各種薄膜試料作製			22~23
SEM	基本	(1)6700F FE-SEM標準	3日	FE-SEMの基本操作	15~17		18~20
		(2)7000F TFE-SEM標準	3日	TFE-SEMの基本操作		14~16	16~18
		(3)6510/6610SEM標準	3日	JSM-6510/6610 SEM基本操作	8~10	6~8	11~13
	応用	(4)LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作		9	11
		(5)EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	23~24	22~23	26~27
		(6)CP試料作製*	2日	CPによる断面試料作製技法と実習	21~22	29~30	24~25
FIB	基本	(1)JIB-4000標準 ^{New}	2日	FIBの基本操作			23~24
		(2)JIB-4501標準 ^{New}	3日	SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作			21~23
		(3)JIB-4601F標準 ^{New}	3日	SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作	20~22		
FIB	応用	(4)TEM用試料作製 ^{New}	2日	FIBによるTEM用試料作成と試料ピックアップの過程		21~22	
EPMA	基本	(1)定性分析標準	4日	JXA-8000シリーズEPMA基本操作		13~16	24~27
		(2)定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作			29~6/1
		(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	1~2		

*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	2月	3月	4月	5月	
NMR	初級	(1)NMRビギナーズ*	1日	NMR装置の基礎知識の整理			22	
		(2)構造解析初級*	1日	1D/2D解析の基礎知識の整理			23	
	Ver4	基本	(3)ECA/ECX/ECS	3日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	7~9		
			(4)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)			10~11
			(5)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)			12
		応用	(6)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作		13~14	
			(7)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点			20
			(8)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点			29
			(9)拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点	28		
	Ver5	基本	(10)ECA/ECX/ECS	3日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)		6~8	
			(11)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)			8~9
			(12)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)			10
		応用	(13)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作		15~16	
			(14)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点			18
			(15)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点			30
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	23~24			
		(2)T100GC基本(WinXP)	2日	T100GCの基礎解説と基本操作(WinXP)			16~17	
		(3)T100GC基本(Win7)	2日	T100GCの基礎解説と基本操作(Win7)		8~9		
		(4)Q1000GCMkII基本	2日	MSの基礎解説と定性・定量測定	8~9	14~15	9~10	
		(5)Q1000GC(K9)基本	2日	MSの基礎とK9の定性・定量測定			11~12	
		(6)Q1050GC基本 ^{*New}	2日	QMSの概要理解と基本操作	29~3/1	18~19	23~24	
		(7)MStation基礎	3日	MS700の基礎解説と低分解能測定				
	応用	(8)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			18	
		(2)MS700/800定量	3日	MSの基礎的なSIM測定				
		(3)MS-700精密質量測定	1日	EI/FABの精密質量測定				
		(4)Q1000GC MKII Cl/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	10	16	11	
		(6)Q1050GC定量応用 ^{*New}	1日	Escrimeの応用操作			20	
		(7)Escrime基礎	1日	Escrimeの基本操作				
(8)Escrime応用	1日	Escrimeの応用操作						
(9)ヘッドスペースStrap	1日	H.S.法によるVOC分析	16					

- 「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 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。
- *印は新設コースです。
- ECA/ECS/ECS コース(3日間)は、4月より 溶液NMR基本1stコース(2日間)となります。

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

2012年1月発行 No. 090

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

<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

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