

# ANALYTICAL NEWS

JEOL

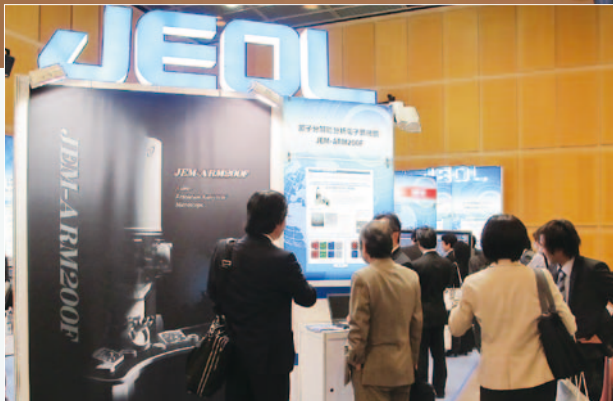
No.092

日本電子株式会社



- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 製品紹介
  - エネルギー分散形蛍光X線分析装置  
JSX-3100RII / JSX-3400RII
  - ハイスループット電子顕微鏡 JEM-2800
- 技術情報
  - LC/MSにおける移動相溶媒の検討
- アプリケーションノート
  - SpiralTOFを用いた  
低分子量有機化合物の精密質量測定
- 講習会スケジュール

# 『日本顕微鏡学会・第68回学術講演会』出展のご報告



日本顕微鏡学会・第68回学術講演会が5月13日(日)～16日(水)の4日間、つくば国際会議場にて開催されました。多くの参加者が集い、各セッションでは立ち見が出るなど熱心に耳を傾けていました。また期間中の5月14日(月)には財団法人風戸研究奨励会第五回〈風戸賞〉受賞講演会が開催され、文部科学省 田中敏総括審議官、大阪大学 大学院理学研究科 寺田健太郎教授のご講演に引き続き、風戸賞受賞者である埼玉工業大学 先端科学研究所 内田正哉准教授、カルフォルニア大学サンディエゴ校 中川輝良アシスタントプロフェッサー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、新型卓上SEM JCM-6000を3台を展示し、70インチ液晶パネル上でタッチパネル操作のデモンストレーションを行いました。その他ハンドヘルド蛍光X線分析装置 DELTA、凍結切断レプリカ作製装置JFD Vの実機展示、ハイスループット電子顕微鏡JEM-2800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。また非暴露対応ホルダー、TEM用100mm<sup>2</sup>/SDD検出器、超軟X線分光装置のアプリケーションパネルや非暴露対応クロスセクションポリッシャのパネルを展示し、リチウムへの取り組みも紹介しました。

5月14日/16日には弊社主催のランチョンセミナーを行い「JSM-7800Fのご紹介～電子エネルギー選別で見たコントラストの解釈～」 「新型卓上SEMの紹介」 「TEM用大面積SDDの開発と応用」の3テーマを弊社研究員が講演し、のべ約250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20日～22日の日程で、大阪での開催が予定されております。

## 分析サポート契約のご案内



質量分析計JMS-Q1050GC/Q1000GCMKIIをより良いコンディションで安心してお使いいただくために、事前の予防保全として、「分析サポート契約」をお勧めいたします。

### 「分析サポート契約」の利点

#### ○分析における技術相談など 安心サポート

コンサルタントサービス員によるアドバイスと分析における技術相談にいたします。

装置の定期講習会へ無料で年1回、1名様が受講いただけます。

#### ○緊急コールは優先サービス

故障トラブル発生の場合は、優先して技術者を派遣します。

#### ○稼働率のアップ

定期点検により、故障を未然に防ぐと共に高い性能を維持します。お客様の装置をきめ細かい保守により末永くご使用いただけます。

### ■分析サポート作業(1回/年):主な内容【基本契約II】

名称	型式名
試料導入系	GC・GCインターフェイスの検査 キャリブレーションサンプル(PFTBA)での検査
分析・検出系	イオン源の検査(イオン源のクリーニング) Qポール・プリフィルターの検査 検出器の検査
排気系	ロータリーポンプの検査(オイル交換) ターボモレキュラーポンプの検査 真空計の確認
分析サポート	分析メソッド、前処理などの分析における技術相談

### ■分析サポート契約の価格表

機種	分析サポート契約I	分析サポート契約II
JMS-Q1050GC/Q1000GCMKII本体 (GCを含みます)	¥880,000	¥700,000
点検サポート作業	年2回実施	年1回実施
随時保守	全て保証	全て保証
交換部品	消耗品を除き全て保証	消耗品を除き全て保証

#### ●お問い合わせは

日本電子(株)データソリューション事業部  
ソリューションビジネス本部 ソリューション営業部  
TEL.042-526-5098

## セミナー開催のご案内

■第15回実践マススペクトロメトリーセミナー  
と き:2012年10月3日(水)~4日(木)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:2012年10月30日(火)  
ところ:連合会館(旧名称: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)データソリューション事業部  
テクニカルサポートセンター 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:2012年10月31日(水)  
ところ:新梅田研修センター  
(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)データソリューション事業部  
テクニカルサポートセンター 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:2012年11月9日(金)  
ところ:福岡朝日ビル B1階 16号会議室  
JR博多駅(博多口)前  
講 師:日本電子(株)データソリューション事業部  
テクニカルサポートセンター 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)データソリューション事業部  
ソリューションビジネス本部  
企画管理グループ 山本裕修(やまもとのぶひろ)まで  
TEL.042-526-5095 FAX.042-526-5099

\*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。

## 2012 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「2012 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。

### 2012 JEOL ユーザーズミーティング開催予定

2012 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング(東京)	10/4(木)~5(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2012 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング(大阪)	10/12(金)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
2012 分析機器・MS ユーザーズミーティング(東京)	11/20(火)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2012 分析機器・NMR ユーザーズミーティング(東京)	11/21(水)・22(木)*	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
2012 分析機器・NMR ユーザーズミーティング(大阪)	12/4(火)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
2012 分析機器・MS ユーザーズミーティング(大阪)	12/5(水)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
2012 TEM(透過電子顕微鏡) ユーザーズミーティング(東京)	12/14(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール

\*1日目と2日目のプログラム内容は同じです。



蛍光X線分析装置は、試料にX線を照射し発生する蛍光X線を分析することで試料を構成する元素の種類や含有量を調べる装置です。非破壊で固体、粉体、液体などの元素分析ができるため幅広い分野で利用できます。特に微量分析や迅速分析が要求されるEU(欧州連合)における廃電気電子製品(WEEE)に関する指令および特定有害物質の使用制限(RoHS)指令や使用済み自動車に関する指令(ELV)などの法規制に代表されるグリーン調達や環境分析で多く利用されています。これらの分野で要求される分析に適した分析装置です。



JSX-3100RII：液体窒素レスタイプ

JSX-3400RII：液体窒素タイプ

### 高分解能・高感度検出器

重元素の感度が高いSi(Li)半導体検出器を採用しています。また、分解能が高く、Mg、Al、Siなど軽元素スペクトルも明確に分離可能です。

### 窒素レス検出器(JSX-3100RII)

窒素レスのSi(Li)半導体検出器を搭載しています。極低温パルスチューブ冷却システムと検出器の再排気システムを装備し、長期にわたる安定動作を実現しました。

### 高感度光学系

ショートパス光学系により高感度短時間分析が可能です。独自のX線フィルターによりバックグラウンドが低減し、検出感度が大幅に向上しています。

### 応用分野

- 鉄鋼・非鉄金属： 各種合金・貴金属の主成分元素、微量元素の分析
- 食品・農業： 食品中の異物分析、土壌中の構成元素分析
- 電気・電子部品： メッキや多層膜の厚さ・付着量、組成の分析
- 化学・薬品： 化粧品・薬品・塗料の構成元素分析、異物分析
- 窯業・セラミック： セメント・ガラス等の主成分元素、微量元素の分析
- 環境： 土壌・焼却灰の構成元素分析、有害物質分析
- その他： 考古学試料、宝石、繊維の元素分析

### 一般分析

FP法(ファンダメンタル・パラメーター法)を用いて標準物質なしで簡易的に定量分析が可能です。

薄膜FP法を用いてメッキ厚の簡易測定が可能です(多層メッキや合金メッキにも対応可能)。

サムピークの表示機能(標準装備)とサムピーク除去ソフトウェア(オプション)により定性・定量分析の精度を向上しました。

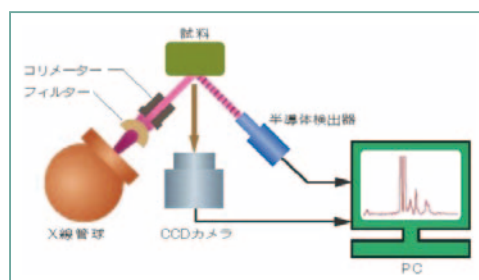
検量線法による管理分析が可能です。

### RoHS分析対応

RoHS規制物質のスクリーニングソフトウェアでは、試料の組成や大きさの影響を自動補正できます。

Snメッキソフトウェア(オプション)では、Sn合金メッキが薄く・点在している場合にも対応可能です。

Niメッキソフトウェア(オプション)では、下地にPbが含まれる場合でも影響を自動補正できます。



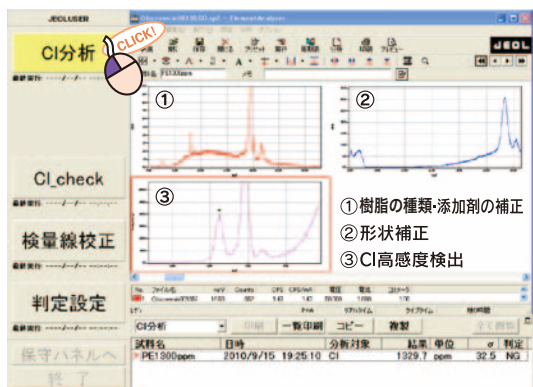
原理：X線管球から発生した一次X線はコリメーターを通して試料に照射されます。試料から発生した蛍光X線を半導体検出器で検出します。エネルギー値から元素の種類を、強度から定量分析を行います。

# 優れた蛍光X線分析装置

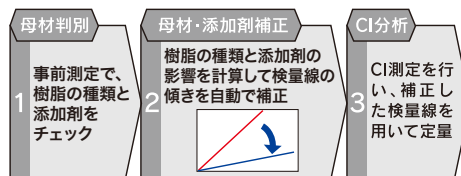
## 線分析装置 JSX-3100RII / JSX-3400RII

### プラスチック中の塩素分析ソフトウェア(オプション)

#### Cl スクリーニングソフトウェア



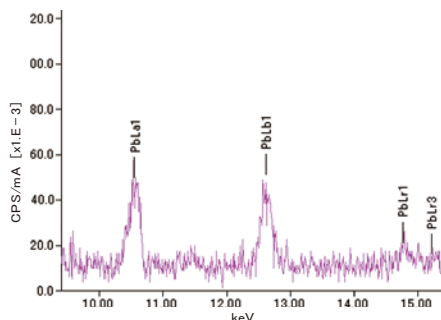
試料をセットしてボタンをクリックするだけの簡単操作で、測定から定量まで自動で実行されます。判定条件を設定することにより、合否判定も自動実行されるため、生産現場への導入も容易です。



塩素の分析では、樹脂の種類や添加剤のわずかな違いにより、分析結果に大きな誤差が生じます。Clスクリーニングソフトウェアでは、樹脂の種類や添加剤による影響を自動的に補正した分析を行います。

### Snメッキ分析ソフトウェア(オプション)

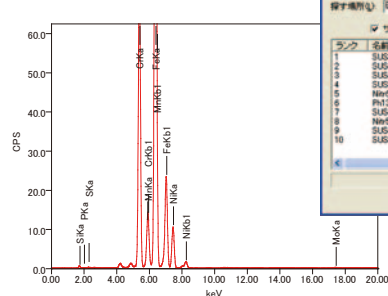
#### Sn Plating ソフトウェア



メッキされた鉛フリーハンダ(Sn-Ag-Cu)層中のPbのスクリーニングソフトウェアです。メッキ厚み、試料形状の補正が自動的に行われ、より正確なスクリーニング結果が得られます。

### 材料判定(マッチング)

#### 金属試料の測定例

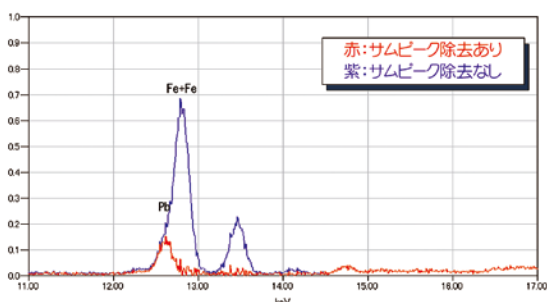


#### 成分分析と材料の判定

測定データに対して材料判定すると組成が近いデータをリスト表示します。この試料ではSUS304が最上位に判定されました。過去に測定したデータをそのままデータベースとして利用しますので、容易にデータベースを充実させることができます。

### サムピーク除去ソフトウェア(オプション)

#### 鉄鋼中の Pb 測定例

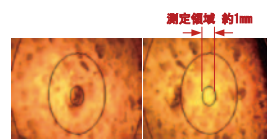
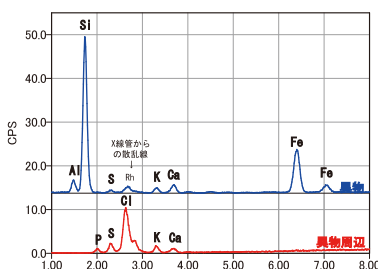


半導体検出器では、強大なピークをたし合せたエネルギー位置にサムピークと言われるゴーストピークが出現し、しばしば定性・定量分析を妨害します。標準プログラムでもサムピークの表示は行えますが、除去は行われません。サムピーク除去ソフトウェア(オプション)を用いる事で、サムピークを自動的に除去した上での定性・定量分析(FP法および検量線法)が可能となり、より高精度な分析結果が得られます。

### 食品混入異物・付着物分析

#### パン中の異物測定

パン中の疑似異物(約1mm大)を摘出せずにそのまま測定しました。異物と周辺のスペクトル比較および定量分析の結果から、この異物は小石と判明しました。



異物の定量分析結果 質量%	
成分	分析値
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1
SiO <sub>2</sub>	80.1
SO <sub>3</sub>	0.95
K <sub>2</sub> O	1.74
CaO	2.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.11

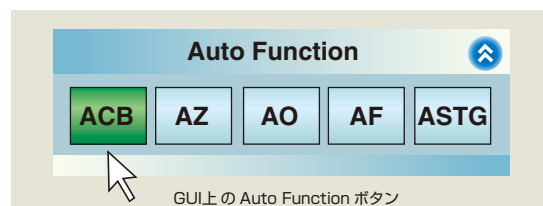
#### 測定条件

装置: JSX-3400RII  
ターゲット: Rh  
管電圧: 50kV  
コーリメーター: 1mm  
雰囲気: 真空  
測定時間: 120秒

研究開発/量産工場においてもハイスループットの解析装置が求められています。

### Automation

JEM-2800は電子顕微鏡の観察に必要な操作の自動化を実現しました。コントラスト&ブライトネス、試料高さ(Z)、結晶方位あわせ、フォーカス、非点補正のそれぞれに対応するボタンを押すだけで調整終了です。



### All - in - one

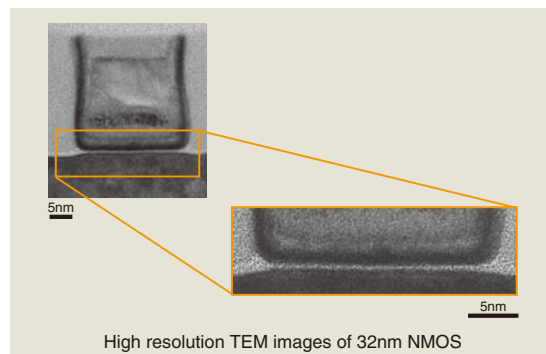
JEM-2800はTEM、STEM、SEM、電子線回折の観察モードの切り換えが瞬時にできます。ScanningモードではSTEM-BF像、STEM-DF像、SEM像の同時観察が可能です。さらにJEM-2800はEDS、EELSもインテグレートでき、シームレスに効率の良い分析を行うことができます。

### Quick Turn Around Time

JEM-2800は、これら充実した機能により目的のデータを容易にハイスループットで取得できます。データの速やかなフィードバックにより、開発のスピードアップやコストの低減に繋がります。

### Performance

新設計の光学系により、高分解能観察と高速分析の両立を実現しました。短時間で確実な分析結果を得るために、試料や分析法に応じた最適なプローブが用意されています。TEM ⇄ STEMの切り換え時や視野探しから高分解能像観察において像回転や観察視野の位置ずれはありません。これにより全ての観察モードにおいて短時間で容易に観察・分析が可能です。



### JEM-Navi™

JEM-2800は、新しいオペレーション・ナビゲーションシステムJEM-Navi™を搭載しています。初心者でも安心してオペレーションができるように、動画や操作パネル・GUIとのリンクがされています。

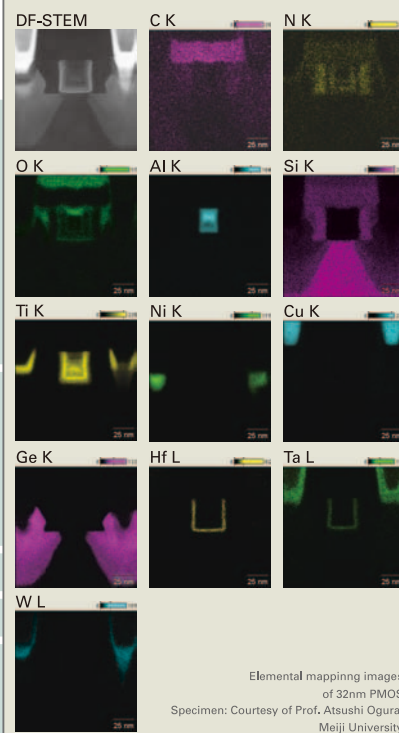
# 新たな解析装置の提案です

## プロット電子顕微鏡 JEM-2800

### 仕様

分解能	
走査像	
二次電子像 (edge to edge)	≤0.5 nm (加速電圧 200 kV 時)
走査透過像	0.2 nm (加速電圧 200 kV 時)
透過像	
透過顕微鏡像 格子像	0.1 nm (加速電圧 200 kV 時)
倍率 (24 インチワイド LCD 上)	
二次電子像	×100 ~ ×150,000,000
走査透過像	×100 ~ ×150,000,000
TEM 像	×500 ~ ×20,000,000
電子銃	ショットキー形電界放出電子銃
加速電圧	200 kV・100 kV
試料系	
試料ステージ	ユーセントリックゴニオメータステージ
試料サイズ	3 mm φ
試料傾斜角	X 軸: ±25° Y 軸: ±30° (2 軸傾斜ホルダ使用時)
試料移動範囲	X,Y: ±1.0 mm Z: ±0.2 mm

### EDS Elemental Mapping Images



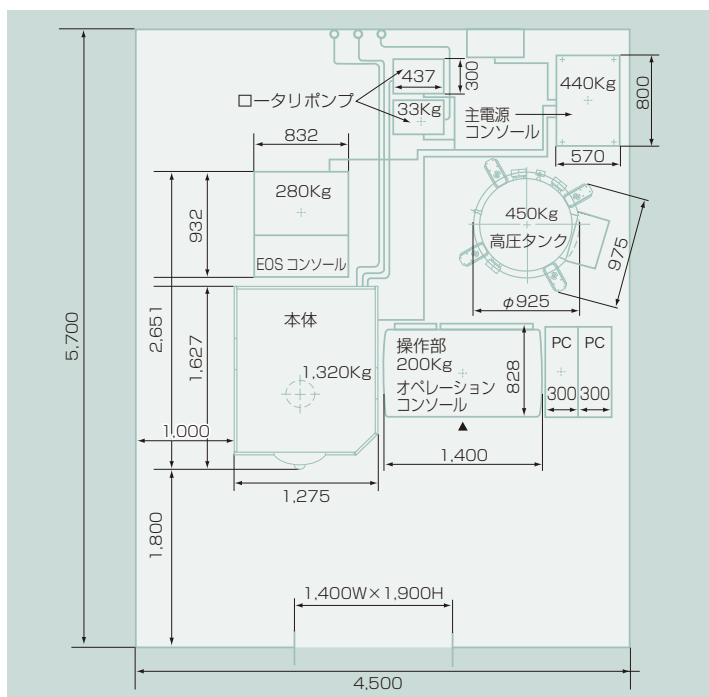
### オプション

- デジタル CCD カメラシステム
- エネルギー分散形 X 線分析装置 (EDS)
- 電子エネルギー損失分光装置 (EELS)
- 測長ソフト
- 局所歪解析ソフト
- トモグラフィシステム (TEM 像 /STEM 像)
- 加熱ホルダ
- 冷却ホルダ

### 設置条件

電源	単相 200 V 10 kVA (電源変動 ±10 % 以下)
冷却水	流量 5.8 L/min 温度 18 ~ 23 °C (温度変化 0.1 °C/h 以下)
圧縮空気	0.5 ~ 0.6 MPa
N <sub>2</sub> ガス	0.01 ~ 0.02 MPa

### 設置レイアウト例





HPLCの移動相溶媒としてアセトニトリルがもっぱら使用される。その理由としてその粘度がメタノールやエタノール溶媒と比べて小さく、そのためカラム圧は低くなり、より長いカラムで測定でき分離を向上することができるからである。また溶出力はメタノールと比べて大きく、低波長側でUV吸収が少ないことも一因している。

逆にLC/MSではアセトニトリルに代わってメタノール溶媒が頻繁に使われている。沸点が68℃とアセトニトリルの82℃と比べて低く、イオン化の過程で濃縮されやすいからである。また、溶出力が低く、より高い溶媒組成で溶出するのでイオン化効率が增大することも一因である。

しかし、種々のHPLC分析はアセトニトリル溶媒を用いて確立されていることが多く、その条件に準じてLC/MSを実施することが多い。その結果としてマススペクトルを評価すると(M+H)に加えて(M+18)のピークに遭遇することがある。特にポリエチレングリコールやトリグリセリンなどの含酸素化合物で観察される。質量18の付加ピークは精密質量測定の結果からアンモニウムイオンの付加(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>である。考察するとアンモニアがアセトニトリル溶媒中の不純物として存在し、これがイオン化に影響を与えているのであろう。そのため、アセトニトリル溶媒中のアンモニアの存在を評価することは必要であり、イオン化の解明につながると思われる。

グレードの異なるアセトニトリル溶媒中のアンモニアに注目し、GC/MSにより評価した。その結果、溶媒のグレードに関係なくアンモニアが約1ppm濃度で存在し、このような微量な濃度でもイオン化に影響を与えていることが判明した。

分析例として、アセトニトリルの移動相条件下でオリーブ油の分析を行い、その成分分析の結果を紹介する。

## 1. GC/MS測定

アセトニトリル溶媒は市販の1級、特級、HPLC用のグレードのものを使用し、GC/MSによりアンモニアの存在を評価した。カラムは膜厚3μmのZB-1、内径0.32mmφ、長さ60mを用いた。標準のアンモニアの濃度は市販のアンモニア水を用いて適度に調整した。

### 測定条件:

装置：日本電子製JMS-700磁場型質量分析計

イオン化：EI、加速電圧：6kV、イオン化電圧：70eV

カラム：ZB-1、0.32mmφx60m、膜厚3μm

カラム温度：60℃ 流量：1.5mL、スプリット比：1/20、注入量：1μL

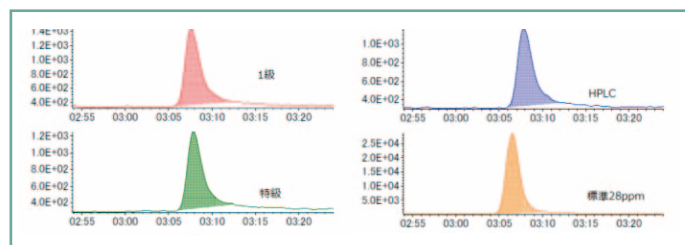


図-1 アンモニアの分子量17によるSIMクロマトグラム (1級[左上]、特級[左下]、HPLC用[右上]、アンモニア標準溶液(28ppm)[右下])

これらのグレードの異なる溶媒を測定したところ、アンモニア成分のマススペクトルを評価できるほどの濃度では存在せず、そのため、高感度の手法であるSIM (Selected ion monitoring) でアンモニアの分子量17でモニターした。その結果を図-1に示す。アンモニア成分は空気成分(2.9分)の後で3.1分に溶出した。

それぞれのグレードの溶媒中のアンモニア濃度は変わらず、標準溶液から濃度を評価したところ、約1ppmの低い濃度であった。1級の溶媒でアンモニア濃度がより高いと期待したが意外な結果であった。メーカーのカatalogから純度を調べると1級99%、特級で99.5%と記載されている。1級、特級、HPLC用のグレードの溶媒でアンモニア以外の不純物を調べてみたら、1級と特級の溶媒で分子量55のアセトニトリルの同族体が検出された。アセトニトリルのHPLC用の純度は記載されていないが、分子量55の成分は未検出であり、1級や特級のものと比較してより高純度と思われる。

## 2. アセトニトリル溶媒を用いたLC/MS測定

試料としてトリラウリン(MW:638)を選択し、エタノールとエタノール/アセトニトリル条件下で、ODSカラムを通してLC/MS測定を行った。イオン化はよく用いるESIではイオン化されにくくAPCIを選択した。

まずエタノールだけの条件下で測定したところ、十分に溶出し図-2に示すように構造情報を与える単純なスペクトルが得られた。スペクトルを帰属すると661は(M+Na)、439は(M-RCOO)、257(RCO+74)であった。RCOはラウリン基(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CO)を示している。

### 測定条件:

装置：日本電子製JMS-T100LP

イオン化：APCI

カラム：ODS-3 内径4mmφ 長さ10cm

流量：0.5mL/min オープン温度：40℃

脱溶媒室温度：450℃、コロナ電極電圧：5kV、オリフィス1電圧：50V

試料濃度：100ppmエタノール溶液

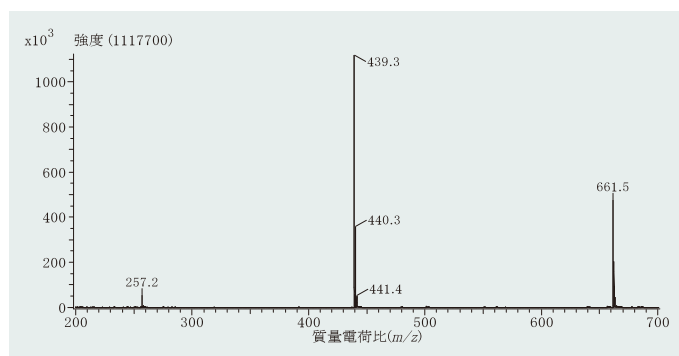


図-2 移動相としてエタノール100%の条件下でのトリラウリンのAPCIスペクトル

次にアセトニトリル/エタノール=1/1の移動相条件下で測定したところ、エタノールの条件と比べてスペクトルが大きく変化した。このとき、アセトニトリル溶媒のグレードはHPLC用を用いている。ピーク661は消失し、代わって656が出現した。656のスペクトルを帰属すると、661と5uの質量差であり(M+NH<sub>4</sub>)に相当している。その結果を図-3に示す。HPLC用のグレードの溶媒を用いているにも関わらず、アンモニウム付加ピークを与えた。



# おける移動相溶媒の検討

## トリル中のアンモニアの検出

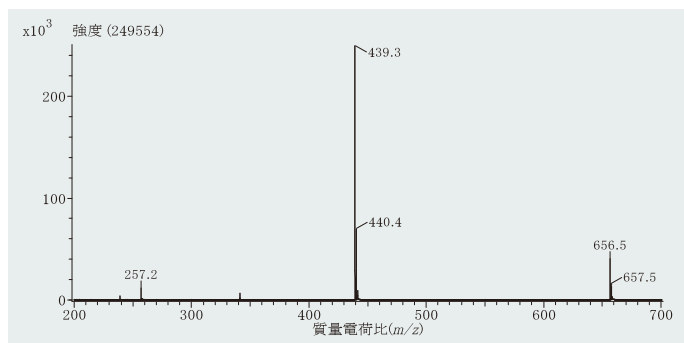


図-3 移動相としてアセトニトリル/エタノール=1/1の条件下でのトリラウリンのAPCIスペクトル

HPLC用のグレードに代えて1級のグレードの溶媒を使用しても同等なスペクトルを与えた。エタノールからこれに50%のアセトニトリル溶媒に変更した条件であり、1ppmほどの微量のアンモニア濃度の存在がこのようにスペクトルに劇的な変化に驚いている。この化合物ではアセトニトリル条件下でナトリウム付加よりもアンモニウム付加が優先的に起きることが判明した。

さらに移動相のアセトニトリルにアンモニア水を添加して10ppm濃度に調整して測定すると2倍以上のより強い(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>の分子量関連ピークを与えた。その結果を図-4に示す。

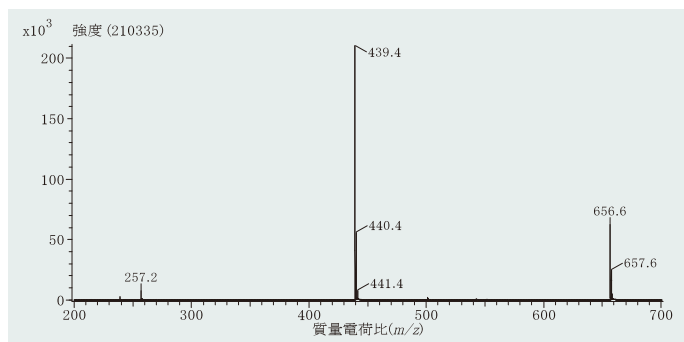


図-4 移動相としてアセトニトリル/エタノール=1/1の条件下でのトリラウリンのAPCIスペクトル(アンモニア水を添加して10ppm濃度に調整)

### 3. オリーブ油のLC/MS分析

以上の結果を踏まえ、オリーブ油の分析を行ったところ、油中の成分を解析することができた。その総イオンクロマトグラムを図-5に示す。各ピークのスペクトルを評価したところ、アンモニウム付加などの分子量関連ピークやフラグメントイオンから油中のトリグリセリド成分の炭素数と構成脂肪酸を解析することができた。クロマト分離は二重結合数の多い順に溶出し、それぞれ1個の二重結合数差で分離している。

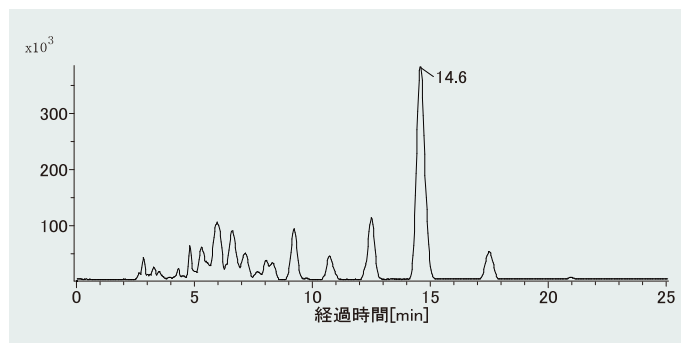


図-5 移動相としてアセトニトリル/エタノール=1/1の条件下でオリーブ油の総イオンクロマトグラム

図-6に14.6分の主ピークのスペクトルを示す。単一ピークに見えるが、スペクトルを評価すると3成分が重なり合っている。(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>に加えて(M+H)<sup>+</sup>、(M+Na)<sup>+</sup>のピークが出現し、構成脂肪酸組成を帰属することができた。例えば(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>由来のピークは850、876、902で、分子量はそれぞれ832、858、884である。炭素数を評価するとC50、C52、C54でそれぞれの質量数差は26uであり、二重結合の異なる脂肪酸の違いの成分の存在を帰属した。主ピークは以下の脂肪酸から混合物成分を帰属した。C18=1はオレイン酸、C16=0はパルミチン酸を示す。

MW : 884 C18=1, C18=1, C18=1  
858 C18=1, C18=1, C16=0  
832 C18=1, C16=0, C16=0

同様に他のピークのスペクトルを評価し、溶出順序と合わせてトリグリセリド関連のピーク成分を解析することができた。

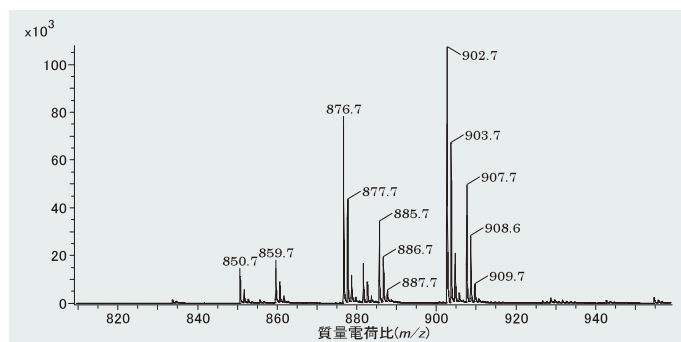


図-6 14.6分のAPCIスペクトル

### 4. まとめ

グレードの異なるアセトニトリル溶媒中のアンモニアの存在をGC/MSで評価した。アセトニトリル溶媒を用いた時のスペクトル解析には(M+H)<sup>+</sup>に加えて(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>のピークの存在に考慮しなければならない。また、移動相に適量のアンモニアを添加することにより、(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>強度を高くすることができ、分子量判定に有効な手段であった。

LC/MSに分析に関わらずお困りの分析があれば遠慮なくご相談してください。  
<http://www.datum.jeol.co.jp/analysis/index.html>

MALDI-TOFMSは分子量の大きな化合物(生体高分子、合成高分子など)の分析で活躍していますが、低分子量化合物の分析も可能です。広いマスレンジで高い質量精度の分析が可能なSpiralTOF光学系と、MALDIイオン源からなるJMS-S3000を用いて、既知の低分子量有機化合物を対象とした精密質量測定および組成推定のモデル実験を行いました。

測定試料はDiphenhydramine(ジフェンヒドラミン)、マトリックスは $\alpha$ -Cyano-4-hydroxycinnamic acid(CHCA)を用いて測定を行いました。弊社独自の解析用ソフトウェア“msTornado Analysis”に測定データを読み込み、組成推定を行った際の作業画面をFig.1に示します。

Fig.1【A】に示すマスペクトルには、マトリックスとして用いたCHCAのシグナルの他に、 $m/z$  256にジフェンヒドラミンのシグナル

が見られます。マトリックス由来のシグナルを用いて内部標準法でキャリブレーション後、ジフェンヒドラミンの精密質量測定結果を $m/z$  256.1687(monoisotopic ion)として得ました。得られた値に対して、Fig.1【B】に示す条件で組成推定を行ったところ、設定した条件を満たす元素組成は、Fig.1【C】に示すように $C_{17}H_{22}NO$ のみであり、計算値と実測値の差は0.001(u)未満でした。今回測定に用いたジフェンヒドラミンはFig.2に示す構造であり、その組成は $C_{17}H_{21}NO$ なので $m/z$  256.1687はジフェンヒドラミンの $[M+H]^+$ であることが確認できました。

JMS-S3000“SpiralTOF”を用いると、未知の有機低分子量化合物であっても、組成推定を目的とした高い質量精度の分析が可能であると言えます。

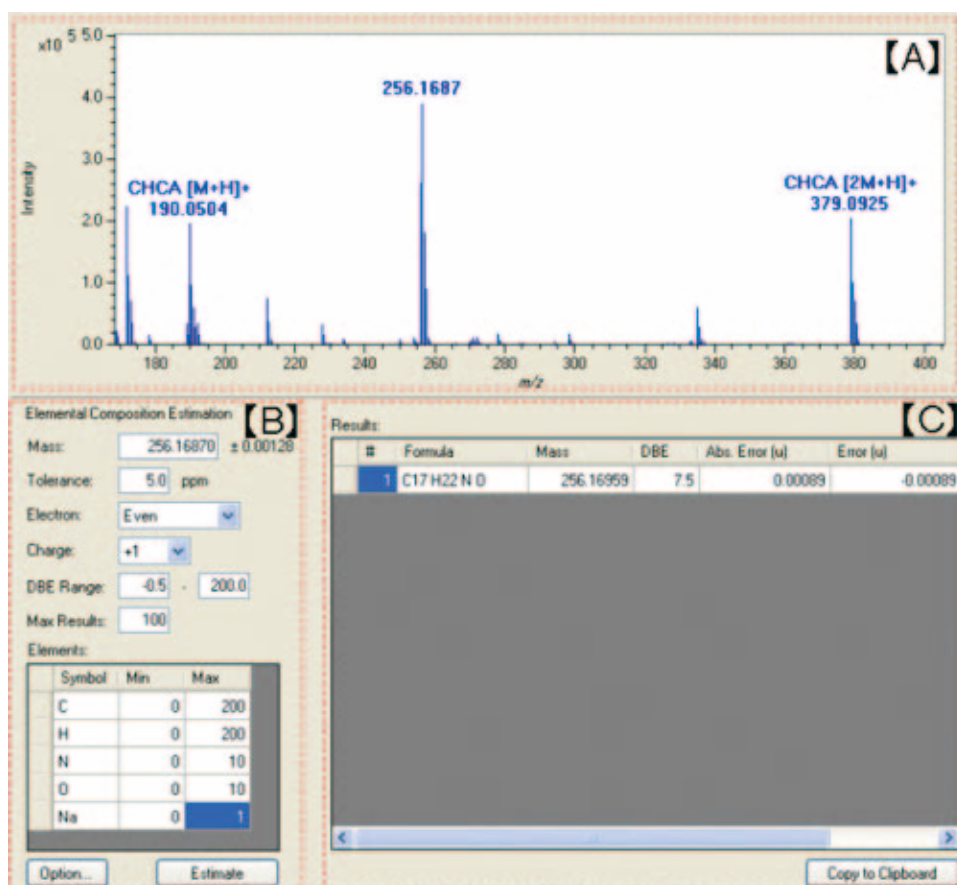


Fig.1 “msTornado Analysis” software windows

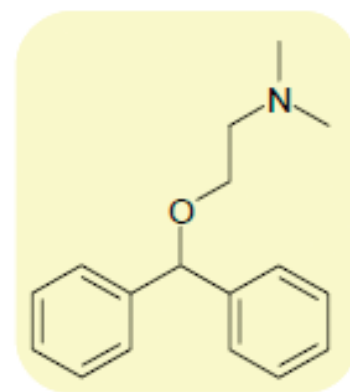


Fig.2 The structure of Diphenhydramine ( $C_{17}H_{21}NO$ )

# を用いた低分子量有機化合物の精密質量測定

## JMS-S3000 MALDI-SpiralTOF

今回、二種類の低分子量化合物に対して、JMS-S3000 “SpiralTOF”のTOF-TOFモード測定を行ったところ、低分子量化合物においても構造情報を反映した結果が得られましたので、それらについて報告します。

### 試料

試料1 : Proline

試料2 : Stearic acid

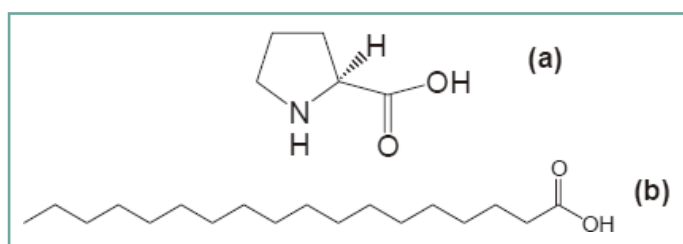


Fig.3 Structural formula of Proline (a) and Stearic acid (b).

### 測定と結果

Proline はPositive モード、Stearic acid はNegative モードにて測定を実施しました。Proline は  $m/z$  116 ( $[M+H]^+$ ) を、Stearic acid は  $m/z$  283 ( $[M-H]^-$ ) をプリカーサーイオンとして選択し、TOF-TOFモードによる測定を実施しました。Fig.4に得られたプロダクトイオンスペクトルを示します。

Fig.4上段に示すように、Prolineプロダクトイオンスペクトルでは、 $m/z$  43や70などの極めて低質量のプロダクトイオンを観測することができました。また予想されるフラグメントイオンをFig.5に示していますが、高エネルギーCIDによりC-C結合などが切断されることで、 $m/z$  43や70は生成していると考えられます。

Fig.4下段にはStearic acidのプロダクトイオンスペクトルを示していますが、プリカーサーイオンから  $m/z$  44まで規則的にプロダクトイオンが観測されています。これらイオンは高エネルギーCID特有のチャージリモートフラグメンテーション(CRF)により生成していると考えられます。CRFとは、イオン構造に電荷を局在化させる官能基などがある場合(Stearic acidでは  $-COO^-$ )、電荷の位置から見かけ上離れた結合が開裂することをいい、高エネルギーCIDで主に観測される現象です。CRFによるフラグメンテーションはしばしば規則的に起こるとされ、構造解析においては有用であるとされています。今回測定したStearic acidにおいてもCRFにより種々のプロダクトイオンを観測することができました(Fig4および6のフラグメントイオンの命名は文献<sup>1)</sup>によります)。

JMS-S3000 “SpiralTOF”のTOF-TOFモードでは、低分子量化合物であっても、 $[M+H]^+$  や  $[M-H]^-$  などをプリカーサーイオンとして選択し測定することが可能です。また高エネルギーCIDによる測定では、特有のC-C結合の切断やCRFなどによるプロダクトイオンも観測することができるため、有機化合物の構造解析に対して極めて有効なツールとなり得ます。

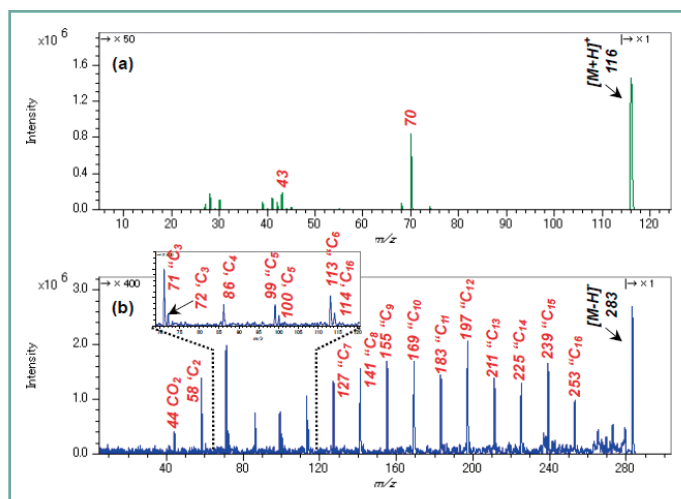


Fig.4 Product ion spectra of Proline ( $m/z$  116  $[M+H]^+$ ) (a) and Stearic acid ( $m/z$  283  $[M-H]^-$ ) (b).

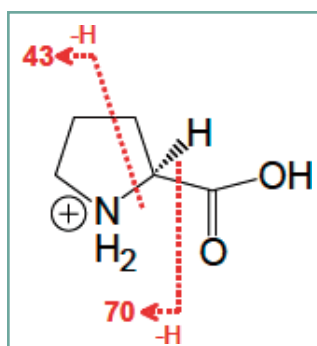


Fig.5 Fragment ions of Proline ( $m/z$  116  $[M+H]^+$ ).

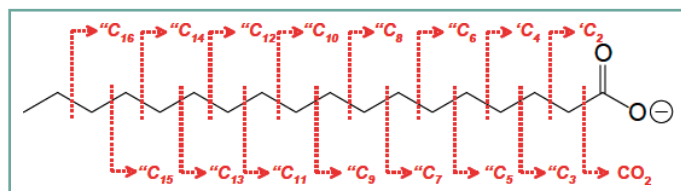


Fig.6 Fragment ions of Stearic acid ( $m/z$  283  $[M-H]^-$ ).

### 参考文献

- 1) W. J. Griffiths, Y. Yang, J. Å. Lindgren, and J. Sjövall, Rapid Commun. Mass Spectrom., 10, 21-28(1996).



# 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)1011標準	TEMの基礎知識と操作技術				
		(2)1400標準	基本操作技術の習得		6~7		15~16
		(3)2100F標準	基本操作講習	29~31		24~26	
TEM	応用	(1)生物試料固定包埋	生物試料の固定包埋法と実習		3		12
		(2)ウルトラマイクローム	マイクロームの切削技法と実習		4~5		13~14
		(3)IS試料作製	ISによる各種薄膜試料作製				
SEM	基本	(1)6700F FE-SEM標準	FE-SEMの基本操作	22~24		17~19	
		(2)7000F TFE-SEM標準	TFE-SEMの基本操作		12~14		14~16
		(3)6510/6610SEM標準	JSM-6510/6610 SEM基本操作	8~10	4~6	10~12	6~8
		(4)LV-SEM標準	LV-SEM基本操作		7		9
		(5)EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作	30~31	27~28	25~26	29~30
		(6)CP試料作製*	CPIによる断面試料作製技法と実習	28~29	25~26	23~24	27~28
FIB	基本	(1)JIB-4000標準 <sup>New</sup>	FIBの基本操作	21~22			
		(2)JIB-4501標準 <sup>New</sup>	SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作			22~24	
		(3)JIB-4601F標準 <sup>New</sup>	SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作				
	応用	(4)TEM用試料作製 <sup>New</sup>	FIBによるTEM用試料作成と試料ピックアップの過程				
EPMA	基本	(1)定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	28~31		10/30~11/2	
		(2)定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作		3~4		5~6
		(3)カラーマップ標準	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作		5~6		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	初級	(1)NMRビギナーズ*	1日	NMR装置の基礎知識の整理			16	
		(2)構造解析初級*	1日	1D/2D解析の基礎知識の整理			17	
	Ver4	基本	(3)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)	7~8		2~3
			(4)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)	9		4
			(5)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作	21~22		
			(6)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点		20	
		応用	(7)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点			24
			(8)拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点	29		
			(9)多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作			
			(10)メンテナンス*	1日	日常の装置管理についての解説と実習	31		
	Ver5	基本	(1)qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作			28
			(2)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)		11~12	13~14
	MS	基本	(1)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)		13	15
			(4)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作	23~24		
			(15)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点		21	
			(16)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点			23
		応用	(17)拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点	28		
			(18)多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作			
			(19)メンテナンス*	1日	日常の装置管理についての解説と実習			
(1)T100LC/CS/LP基本			2日	T100LPシリーズの基礎解説と基本操作				
MS	基本	(2)T100GCV基本(Win7)	2日	T100GCの基礎解説と基本操作(WinXP)				
		(3)T100GCV(FD/FI)(Win7)	1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	8~9		7~8	
		(5)Q1000GC(K9)基本	2日	MSの基礎とK9の定性・定量測定				
		(6)Q1050GC基本 <sup>*New</sup>	2日	QMSの概要理解と基本操作	29~30		17~18	
		(7)GC/MSビギナーズ	1日	GC/MSの基礎知識				
		応用	(1)Escrime基礎	1日	Escrimeの基本操作			
(2)Escrime応用	1日		Escrimeの応用操作					
(3)ヘッドスペースStrap	1日		H.S.法によるVOC分析	23		19	9	

- 「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>

8月からのNMR講習会のお申し込みは、(株)JEOL RESONANCE (ジオル・レゾナンス)にての受付となります。

(株)JEOL RESONANCE アプリケーションサポートチーム  
 TEL 042-542-2241 Email jri-training@j-resonance.com  
 開催場所(日本電子(株)本社・昭島製作所)に変更はありません。

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 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7月発行 No. 092

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

#### 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)528-3211・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.jeol.co.jp>

<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