

# SOLUTIONS NEWS

No.095

- トピックス ■JEOL INFORMATION ■新製品紹介 光イオン化質量分析計の紹介、NMR極低温プローブの紹介  
■技術情報 LC/MS条件の最適化(2) ■アプリケーションノート リチウムイオン電池分析事例/マルチスケール評価 ■講習会スケジュール



JEOL

# 『第4回国際二次電池展』出展のご報告



2013年2月27日(水)～3月1日(金)の3日間、東京ビッグサイトにて開催された、『スマートエネルギーWeek 2013内第4回国際二次電池展』に出展致しました。

スマートエネルギーWeek2013は、「国際太陽電池展」「国際水素・燃料電池展」など、低炭素エネルギーにかかわる六つの展示会を併設した展示会で、出展社総数は1,890社、3日間の来場者数は88,666人を数え、政府要人も多数来場する活気のある展示会となりました。

弊社は卓上走査電子顕微鏡JCM-6000と、ハンドヘルド蛍光X線分析装置・DELTAシリーズの実機を展示し、操作と機能のよさを紹介しました。

また、電子顕微鏡、微小領域/表面分析装置、核磁気共鳴装置、質量分析計、成膜機器、材料生成機器、蛍光X線分析装置等を使用した、二次電池に対するアプリケーションデータを紹介いたしました。

弊社ブースにお立ち寄り頂きましたお客様には厚く御礼申し上げます。

また、弊社のアプリケーションデータにご興味ございましたら、お近くの支店へお問い合わせください。

## 《アプリケーションデータ展示内容》

- SEMによるLiイオン電池材料の観察
- FIB装置によるリチウムイオン電池材料の加工・観察
- EPMAによるLiイオン電池分析事例
- Liイオン電池正極材料のマルチスケール評価
- Liの広域分析を可能とする軟X線発光分析システム
- NMRを使った電池材料評価
- Liイオン二次電池における過放電条件下の発生ガス分析
- 高分解能飛行時間型質量分析計による高分子材料の劣化解析
- 電極膜・バリア膜透明導電膜:巻取式電子ビーム蒸着装置
- ナノ粒子・球状粒子・厚膜合成:超高温・高純度熱プラズマによるナノ粒子合成
- リチウムイオン二次電池素材組成解析

## 表紙:月に照らされ、映る京

FIBを利用し、Nd-Fe-B永久磁石から五重塔を作製しました。図の五重塔から漏れでる白黒のコントラストは、磁石の塔から発生する磁場を表します。また白黒のコントラストは、磁場の向きが互いに逆向きであることを示しています。STEMを用い磁性体を観察することで、試料の磁場情報を可視化することができます。

## 『SOLUTIONS NEWS』へ誌名変更のお知らせ

“今号よりANALYTICAL NEWSからSOLUTIONS NEWSへ誌名変更いたしました”

1989年<平成元年>9月号よりスタートし、以来23年間、大変多くの方々からご好評を得て参りましたANALYTICAL NEWSは、JEOLグループで取扱う製品紹介を中心に最新技術情報やアプリケーションを読みやすく、わかりやすくお伝えする事を編集方針とし、年4回(季刊)発行してまいりました。

旧ANALYTICAL NEWSは、その誌名のとおり特に分析機器を中心とした情報をご提供することを当初から掲載方針として参りましたが、最近では分析機器と総称される対象装置もますます多様化し、また、課題解決に向けたアプリケーション情報を幅広く求めたいというご要望が高まっております。

このような状況から、誌名を変更し、さらに多くの分野の方々にご愛読いただけるような季刊誌にしていきたいという思いにより、『SOLUTIONS NEWS』に誌名を変更し、継続発行いたします。今後とも、誌面の充実と最新情報が得られる情報誌をモットーに発行して参ります。

ご愛読の程、宜しくお願い申し上げます。

2013年4月

SOLUTIONS NEWS<旧ANALYTICAL NEWS>編集事務局

## JEOL WEBサイト リニューアルオープン

日本電子から情報発信の窓口としているJEOLホームページ「<http://www.jeol.co.jp>」が新たな体裁でリニューアルオープンしました。



- 充実した製品情報
  - 見つけやすいアプリケーション情報
  - わかりやすいサポート情報
  - 簡単に変更できるグローバルサイト(英語版)
  - 分野別(産業別)で探しやすい検索画面 など
- 使いやすく、情報を見つけやすいWebになりました。

Global Site

## セミナー開催のご案内

### ■ 走査電子顕微鏡入門コース

これから走査電子顕微鏡を使用するかもしれない、もしくは興味がある方を対象とした入門および体験コースです。座学と実習(体験)で走査電子顕微鏡がどのような装置か、何ができるかを体験していただきます。

と き：2013年5月29日(水)<第4回>

ところ：日本電子株式会社 開発館

<〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2>

JR青梅線 中神駅北口下車 徒歩10分

使用装置：JSM-6610走査電子顕微鏡

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 部員

定員 8名

参加費 ¥10,000円(消費税別)

### ● 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

テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部 講習受付

TEL:042-544-8565 FAX:042-544-8461

### ■ 初心者のための電子顕微鏡入門講座

最近、卓上電子顕微鏡の普及を背景に、急速に電子顕微鏡が身近なものになってきました。

簡易な操作で観察できるようになった一方で、前処理や分析法など“これでいいの?”と不安を抱えておられる人も多いようです。

そこで、電子顕微鏡初心者の方々を対象としたセミナーを開催する運びとなりました。

よい分析結果は、正しく前処理した試料、きちんとメンテナンスされている装置、正しい分析条件が揃ってはじめて得られます。

本セミナーでは、前処理、分析法、そしてメンテナンス方法に至るまで、実例を挙げて分かりやすく解説します。

また、会場内に相談コーナーを設け、ご希望の参加者にはデータを持参していただき、データを見ながら前処理や分析条件などについて検討させていただきます。

さらに、電子顕微鏡と共に、広く用いられているその他分析機器の見学や、最近注目されている新しい分析技術紹介なども予定しております。

と き：2013年8月23日(金) 10:30~16:00

ところ：日本電子株式会社 開発館

<〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2>

JR青梅線 中神駅北口下車 徒歩10分

定員 50名

参加費 ¥10,000円、学生 7,000円(消費税別)

### ● 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

テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部 中山まで

TEL:042-542-5501 FAX:042-546-1044

## 2013 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「2013 SEM 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。

### 2013 JEOL ユーザーズミーティング開催予定

2013 SEM

ユーザーズミーティング(東京) 7/5(金)

東京大学武田先端知ビル

2013 SEM

ユーザーズミーティング(大阪) 7/18(木)

千里ライフサイエンスセンター

詳しくは弊社ユーザーズミーティング事務局までお問合せください。

【SEM ユーザーズミーティング事務局】(東京開催) 担当：床次(とこなみ) TEL.042-528-3353

(大阪開催) 担当：川端(かわばた) TEL.06-6304-3942



## PI(光イオン化)とは

### 分子イオンが得られやすいイオン化法

重水素ランプを用いた光イオン化は7.7~10.3eVに相当するエネルギーでイオン化を行います。

このエネルギーは一般的な有機化合物のイオン化エネルギー8~11eVに近く、

分子イオンを検出する上で理想的なイオン化法の1つといえます(特許出願中)。

通常多用されるEI(70eV)よりソフトなイオン化のため、分子イオン **M<sup>+</sup>**が検出されやすくなります。



### EIデータを補完するPIデータ

PIでは分子イオンM<sup>+</sup>を生じやすく、質量数情報が得られます。

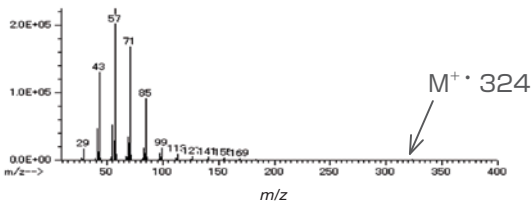
PIデータはEIデータのライブラリ検索により推定された化合物の信憑性判断に最適な測定データを提供します。

### CIと比べて

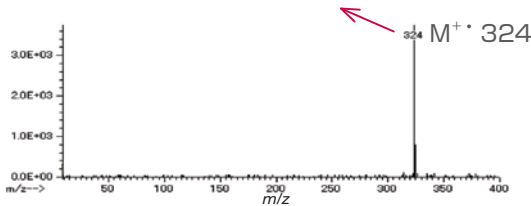
ソフトなイオン化法の一つにCIがありますが、一般的に分子イオンは生じにくく、試薬ガスによっては主に[M-H]<sup>+</sup>、[M+H]<sup>+</sup>、[M+(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>、[M+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>、[M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>、[M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>などのイオンが生じます。よって、EIによるデータから質量数の推測は、困難となる場合があります。PIは条件検討が不要なため簡便に測定でき、正確な質量数情報が得られやすいイオン化法です。

また、可燃性もしくは劇物の試薬ガスのような煩わしい管理を伴いません。

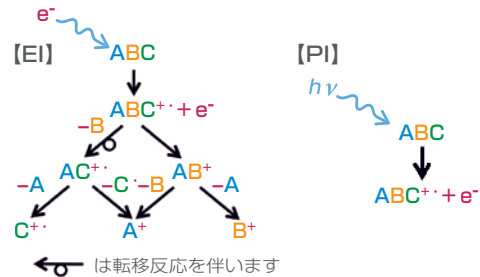
### [EI] C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>



### [PI] C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>



### EIとPIのイオン化機構の概念図

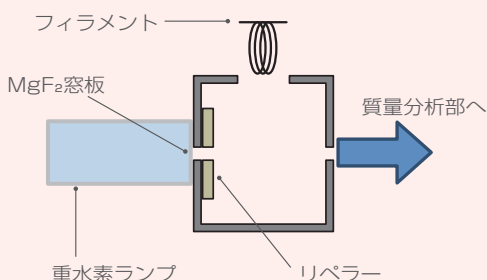


EIでは、電子から受け取ったエネルギーはイオン化エネルギーと内部エネルギーへと移行します。過剰なエネルギーを内部エネルギーとして受け取るため、分子イオンが解離し検出される場合が多くマススペクトルは煩雑になります。それに対して、PIでは光子エネルギーがイオン化エネルギーに近い場合、余剰エネルギーは小さくなります。また、余剰エネルギーはほとんどがイオンではなく光電子側に移行するためフラグメントイオンを生成しにくいという特徴があります。

## イオン化法の切り替えが容易

- EIとPIの切り替えは共用イオン源の使用により、切り替え作業に真空停止不要です。

- 測定までの操作方法は標準のJMS-Q1050GCと同等です。



EI/PI 共用イオン源図

## 前処理装置との組合せで広がるアプリケーション

### TG/DTA/MS システム



重量変化やサンプルの発熱、吸熱反応などの物性情報と同時にMSによる発生ガスの定性分析が可能

### PY/GC/MS システム

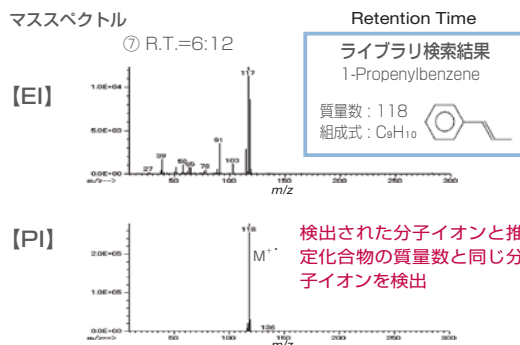
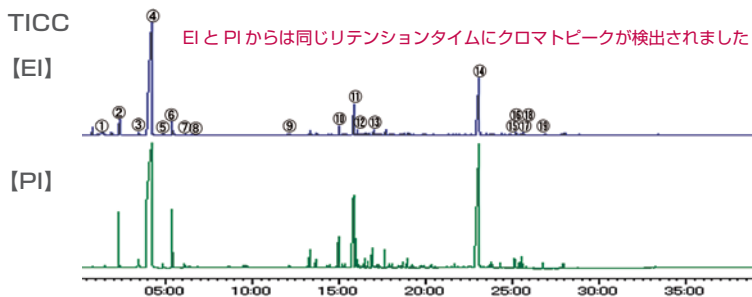


発生ガスの発生温度領域の測定だけでなく、GCカラム分離分析も可能なため、熱分解成分の詳細な分析が行える技術

# 化質量分析計の紹介

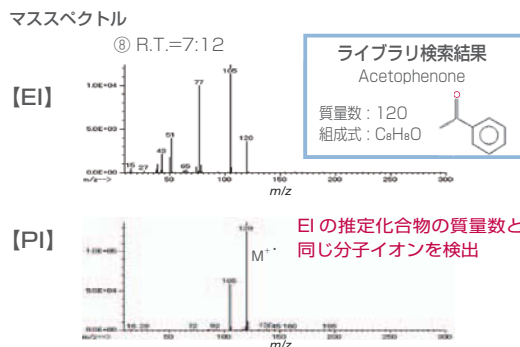
## 050GC with Photo Ion-Source

### EI/PI応用例:PY/GC/MSによるUV劣化した発泡スチロールの分析



### 表 各ピークのEIライブラリ検索結果とPIのベースピーク

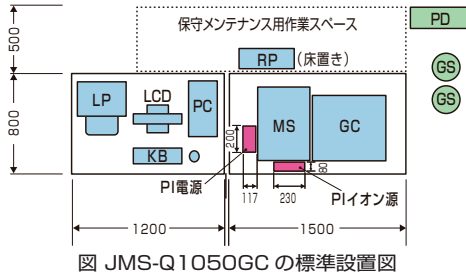
ピーク番号	R.T.	EI(ベースピーク)	推定化合物名	推定化合物の質量数	PI(ベースピーク)
①	00:47	44	Carbon dioxide	44	-
②	02:22	91	Toluene	92	92
③	03:27	91	Ethylbenzene	106	106
④	04:14	104	Styrene	104	104
⑤	04:52	117	Benzene, 2-propenyl-	118	118
⑥	05:24	118	BENZENE, (1-METHYLETHENYL)-	118	118
⑦	06:12	117	1-Propenylbenzene	118	118
⑧	07:12	105	Acetophenone	120	120
⑨	12:12	167	Diphenylmethane	168	168
⑩	15:00	92	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	196	196
⑪	15:52	91	BENZENE, ETHENYL-, DIMER	208	208
⑫	16:03	194	1,2-Diphenylcyclopropane	194	194
⑬	17:00	117	Benzene, 1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-, (Z)-	208	208
⑭	23:05	91	BENZENE, ETHENYL-, TRIMER	312	312
⑮	25:10	91	?	-	312
⑯	25:15	91	Benzene, [3-(diphenylmethylene)cyclopentyl]-	310	310
⑰	25:29	91	?	-	312
⑱	25:38	91	Benzene, [3-(diphenylmethylene)cyclopentyl]-	310	310
⑲	26:53	305	1,1':3',1''-Terphenyl, 5'-phenyl-	306	306



◀EIの推定化合物の質量数とPIのベースピークが一致しており、EIの推定結果を補完する結果が得られました(CO<sub>2</sub>以外)  
 ※ CO<sub>2</sub>はイオン化エネルギーが10.3 eV以上のため、PIではイオン化されません。

### 構成

- 重水素ランプおよび重水素ランプ点灯電源 (浜松ホトニクス社製)
- PI用フランジ(JMS-Q1050GC専用)
- 専用イオン源ブロック
- PI用フランジ時保管用ケース

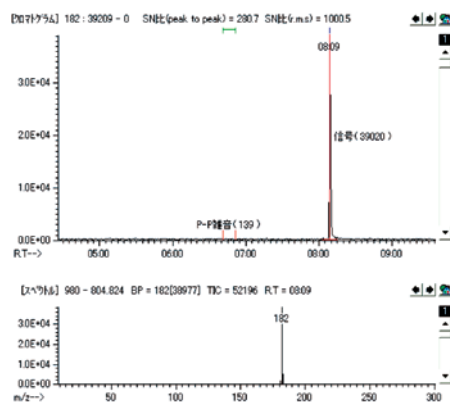


### 仕様

- 感度
  - ベンゾフェノン10ng  $m/z$  182 S/N100(P-P)以上
  - スキャン $m/z$  10~250, 0.5秒
- 重水素ランプ点灯電源
  - 外形寸法 90mm × 117mm × 200mm
  - 重量 約 1.8kg
  - 入力電圧/電圧変動 AC100V(±10%以下, 単相50Hz/60Hz)
  - 消費電力 90VA
  - 接地 D種(100Ω以下)必ず接地すること
- 室内換気設備
  - 5m<sup>3</sup>/min以上
  - その他 ホコリ・振動・温度変化の少ない場所で使用し、ランプ点灯電源の背面は、10cm以上の空間を確保すること

### 【 JMS-Q1050GC: 測定参考例 】

試料:ベンゾフェノン(10ng)  
 $M^+$ ( $m/z$  182)の抽出イオンクロマトグラム  
 S/N = 280(P-P), 1000(r.m.s)



株式会社JEOL RESONANCEより販売されている極低温プローブ「UltraCOOL プローブ」についてご紹介いたします。UltraCOOLプローブは、非常に高感度に溶液NMRを測定できる極低温プローブです。

### はじめに

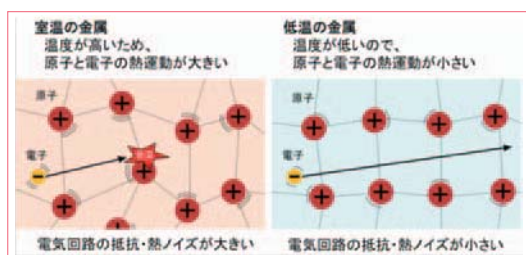
あらゆる機器分析のなかで、NMRは最も感度の悪い分析法の一つです。これはNMRが対象とする共鳴現象のエネルギー帯が、電磁波の中で最も低い部類にあたるラジオ波に相当することに起因します。より高エネルギーの電磁波を利用する紫外/可視分光法などは、NMRと比較にならない高感度で微量試料の分析をおこなうことができます。NMRがそれほど低感度で、分析に多量の試料を要求されるにも関わらず、化学領域でなぜこれほど重要かと言えば、それはやはりNMRが与えてくれる情報量の多さに他なりません。未知試料の分子構造解析をおこなうために、NMRは必要不可欠の分析法と言ってもよく、質量分析法や赤外分光法とともに、有機化学の分析における三種の神器の座を揺るぎないものにしていきます。しかし、やはり感度が低いことは分析化学者にとって大きなデメリットには違いなく、試料量が限られる天然物などの構造解析を現実的なものにするために、NMRの出現以来様々な高感度化の試みが研究されてきました。古くはパルス/フーリエ変換法による積算効率の向上にともなった実効感度の増強や、高磁場化による感度上昇がおこなわれ、現在ではごく当たり前利用されています。この他に、NMRの信号検出をより効率よくおこなうためのプローブ開発も長年に渡り進められてきました。プローブの検出感度を向上させるための技術は種々あります。

たとえば、Φ10mmプローブなどの大口径プローブは、大口径試料管を用いることにより、検出される試料の量を増やし、信号検出感度を高めることを狙っています。またΦ3mmプローブなどの小口径プローブは、コイルと試料の距離を近づけ、濃縮した試料を効率よく検出することを目的としています。さらには、キャピラリータイプのプローブなどでは、一般的な超伝導FT-NMR装置のプローブで使用されるヘルムホルツコイルの代わりに、より感度の高いソレノイドコイルを使用しています。このように、一般的なΦ5mmの試料管を使用せずに、特殊な試料形態で検出感度を向上させる方法は、それぞれに異なる特長を有しており、目的に応じて使い分けられます。

一方で通常の試料管を使用して検出感度を高めるには、これらの方法は適用できません。例えば試料量の限られた低溶解度の試料では、大口径プローブや小口径プローブを有効に活用することが難しいですが、このような場合に有効なのが、極低温プローブです。

### 極低温プローブと感度

極低温プローブは、検出コイルをはじめとする検出回路を極低温に冷却します。極低温に冷却された検出回路は、コイルの感度を高めると同時に、熱的なノイズを減少させることによって相対的に信号の検出限界を高めます。NMRにおける感度とは、信号(Signal)とノイズ(Noise)の強度比であるSN比で規定されます。従って、信号強度を高め、ノイズ強度を減少させることは、感度を大幅に向上させることに他なりません。



(図1) 電気回路と温度

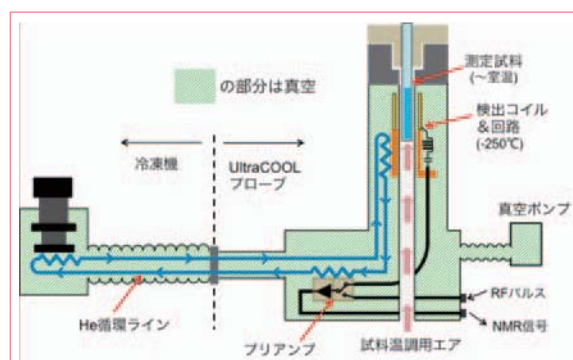
極低温プローブでは、一般に検出コイルと信号増幅回路であるプリアンプをそれぞれ冷却します。これらの回路に使用される金属材料は、冷却されることによって電気抵抗が減少します(Q値の増大)。これと同時に熱的ノイズも減少されるため、極低温プローブの感度は、温度の逆数に比例することになります。

$$S/N \propto \sqrt{\frac{Q \cdot \eta}{T_c + T_a}}$$

Q: 検出コイルのQ値  
η: 充填因子  
T<sub>c</sub>: コイル温度  
T<sub>a</sub>: プリアンプのノイズ温度

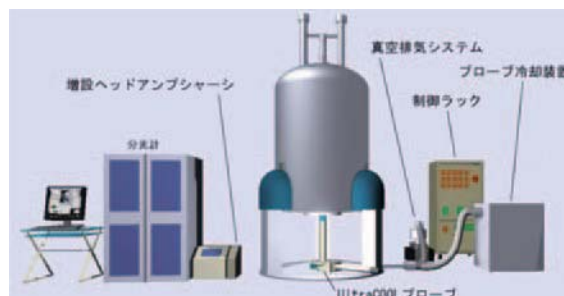
(式1) 感度(S/N)の式

式1からも明らかのように、極低温に冷却された検出回路は、感度を大幅に向上させます。検出回路の冷却は、冷凍機によって極低温に冷却されたHeガスを循環させることで実現されます。この際に検出回路のみが冷却され、試料は室温に保たれていなければなりません。極低温のコイルと室温の試料との温度差は300℃以上に達しますが、それらの間は真空断熱層で熱的に分離されています。(図2)



(図2) 極低温プローブの構造

また、プローブ内部は断熱のために高真空中に保たれている必要があります。極低温プローブは、高真空と極低温を発生させ、そのような過酷な環境下で動作させるため、かなり大掛かりな装置となります。(図3)



(図3) 極低温プローブの周辺機器構成

一般的には、He冷凍機による冷却によって、室温の4倍から5倍程度の感度向上が達成されます。NMRにおける信号の積算は信号の強度増加と同時にノイズの増加もあるため、SN比は積算回数の1/2乗に比例することになります。従って、感度が4倍から5倍であれば、同じSN比のスペクトルを得るために必要な積算回数は1/16から1/25で良いことになります。これはとりもなおさず、測定時間を極端に短縮することができることを意味します。これまで数日かかっていた測定が数時間で完了するため、装置の運転効率を著しく向上させることが可能と



# UltraCOOL プローブの紹介

## 「UltraCOOL プローブ」

なります。

### UltraCOOLプローブ

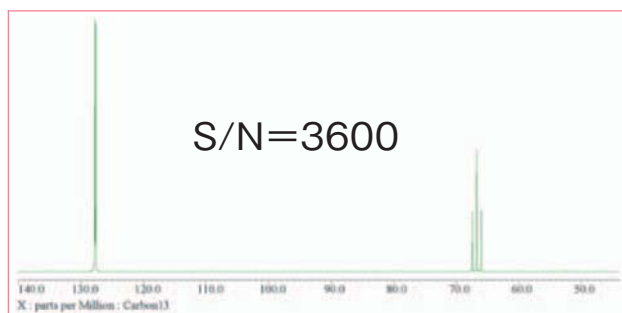
JEOL RESONANCE社製の極低温プローブは、商品名を「UltraCOOL プローブ」と呼びます。図4は2012年に国立食品医薬品食品衛生研究所様へ納入された800MHz用 UltraCOOLプローブの外観です。

UltraCOOLプローブは、極低温プローブの特長である超高感度測定だけでなく、ポリマーなどの分析に必要となる、安定した高温測定が可能です。運転中は閉鎖系での冷却によりHeを消費することはありません。長い実績のあるオートチューニング・マッチング機構も装備しているため、大がかりな装置ではありますが、一旦起動、冷却してしまえば、全ては通常の室温プローブとほとんど変わらない使用感でご利用いただけます。



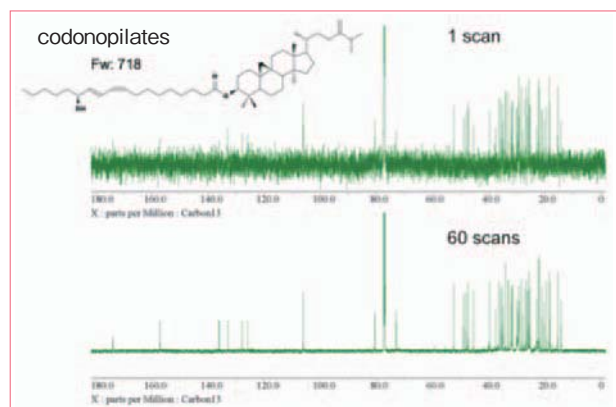
(図4) UltraCOOL プローブ外観

$^{13}\text{C}$ の感度向上に最適化されたプローブでは、室温プローブと比較して5倍以上の感度を達成(図5)し、測定時間を1/25以下に短縮します。



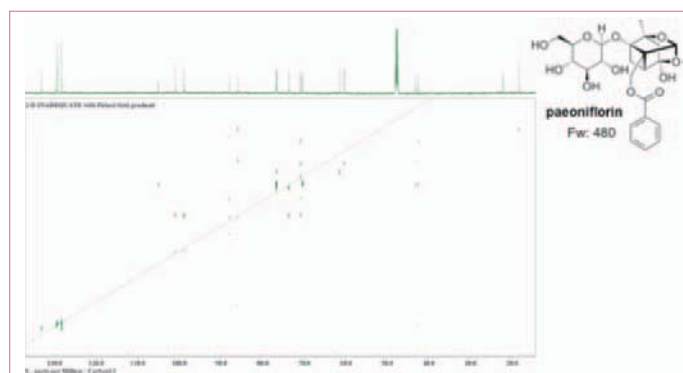
(図5)  $^{13}\text{C}$ の感度 800MHz, ASTM, 1 scan

$^{13}\text{C}$ は、室温プローブでは積算を重ねないと信号が得られませんが、UltraCOOLプローブでは1 scanでほぼ全ての信号が確認できます。(図6)



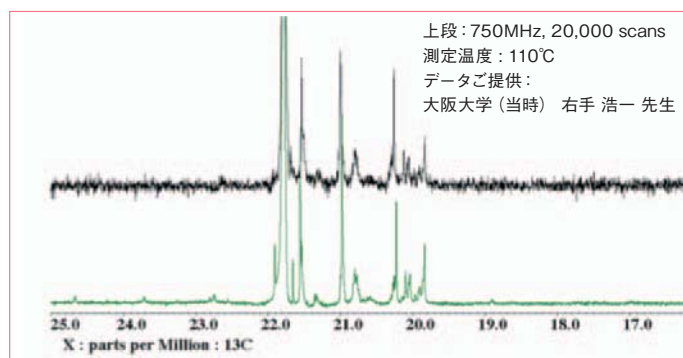
(図6)  $^{13}\text{C}$  1次元測定 800MHz, 29 mg codonopilates in  $\text{CDCl}_3$

また、 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ の結合を明らかにするINADEQUATE測定では、現実的な時間でほぼ全ての結合を検出することができています。(図7)この試料では43時間で結果が得られていますが、同じ測定を室温プローブでおこなった場合、25倍の1075時間に及ぶ積算が必要になります。45日間の積算はまったく現実的ではありません。



(図7)  $^{13}\text{C}$  2D-INADEQUATE 800MHz, 10 mg paeoniflorin in  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 512 scans(約43h)

UltraCOOLプローブは、150℃までの高温測定を安定して実行することができます。150℃での測定では、近傍にあるコイルと試料の温度差が400℃を越えますが、長時間に渡る測定でも安定して検出が可能です。(図8)



(図8) ポリプロピレンのODCB-d4溶液 下段:150℃, 20000 scans(19h)

### おわりに

UltraCOOLプローブは、従来のNMRプローブの感度を飛躍的に向上させ、測定時間を劇的に短縮することができます。従来の室温プローブと同等の使用感で高温測定まで使用できるため、ポリマー試料をはじめとして様々な領域でハイスループット分析の一助となることが期待されます。

### 謝辞

800MHz UltraCOOLプローブによる測定は、国立食品医薬品食品衛生研究所合田博士のご協力のもとで測定いたしました。また、サンプル並びにデータをご提供いただきました。

UltraCOOLプローブ開発の一部は科学技術振興機構 戦略イノベーション創出推進プログラム(研究開発テーマ「超伝導システムによる先進エネルギー・エレクトロニクス産業の創出」)の支援により進められています。

前号に引き続き、LC/MS条件の最適化について述べる。

ESIは質量分析のイオン化法のひとつ。ソフトなイオン化を与えLC/MSとして最適なインターフェースとして活用されている。スペクトルの特徴は(M+H)<sup>+</sup>や(M+Na)<sup>+</sup>、多価イオンなど種々の分子量関連イオンを与える。分子量の大きさに関係なく種々の物質が測定対象となり、従来のイオン化のEIやFABで分析できなかったタンパクやDNAなどの高分子化合物にも対応でき、すばらしいイオン化法である。

ESIスペクトルを評価すると、スペクトルの質は試料の化学特性に依存し、使用する溶媒やオリフィス電位などの条件によりスペクトルは大きく変化する。一例として、図-1にステロイドのひとつであるコルチコステロン(C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> MW:346)のメタノールとアセトニトリル条件下で測定して、得られたスペクトルを示す。移動組成はそれぞれ40%の水を含む条件である。ピーク347は(M+H)<sup>+</sup>を示す。同じ化合物でありながら、移動相溶媒が異なるだけで、まったく異種のスペクトルを与えている。

このようにESIでは溶媒のみならず、種々の因子がスペクトルに影響を与える。ここではESIスペクトル解析の観点からスペクトルに影響を与える装置パラメータを解説する。

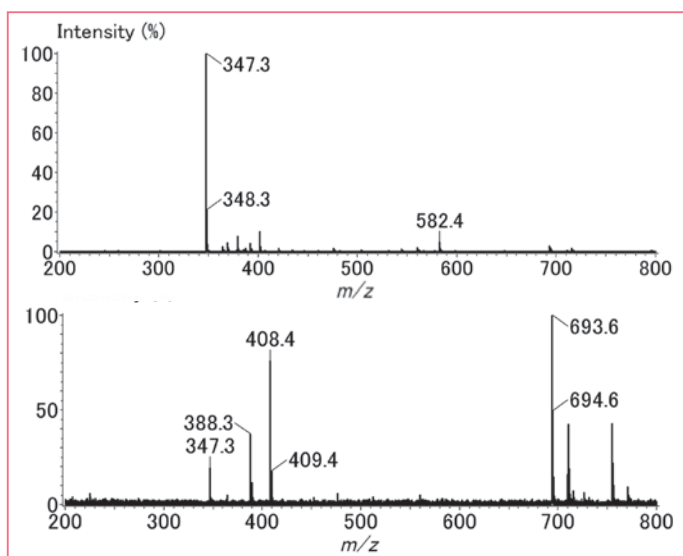


図-1 コルチコステロンのESIスペクトル  
メタノール(上)とアセトニトリル(下)条件:水組成40%、オリフィス1:50V

## 1. ESIの原理

その原理は大気圧の条件下でキャピラリー管の先端に出てきた液滴に数kVの高電界を与えると、液滴は飛び散り種々のイオンが生成する。溶媒や試料に由来のイオン、またそれらが会合したイオン、多価イオンなど種々のイオンが存在する。それらの生成したイオンをスキマーと呼ばれる細孔を通して吸引し、試料由来の分子量関連イオンが出現する。

図-2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LCから溶出してきた数100 μL/minの溶液を窒素ガス(ネブライジングガス)により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。噴霧するキャピラリー管の先端にニードル電圧として2~3kVの高電圧を印加すると、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。

オリフィス1と2の間はロータリーポンプ(RP)で、イオンガイド部分はターボモレ

キュラポンプ(TMP)で排気され、吸引されたイオンが残留ガスに衝突して消滅しないように高真空中に維持されている。

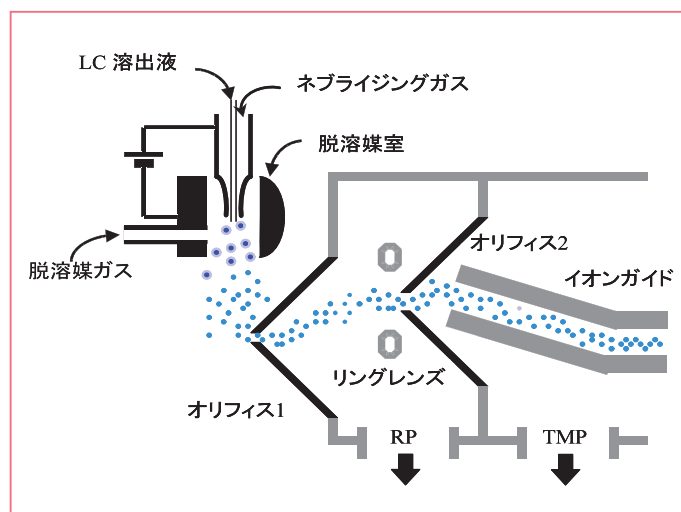


図-2 JMS-T100LP装置のESIイオン源の概略図

イオン化としてESIが生成する条件は、1.化合物が溶媒に溶けること、2.溶液は適当な電気伝導度を持つことである。n-ヘキサンやクロロホルム溶媒などの非水の系では電気伝導性がなくイオン化は起こらない。またイオン性の強い移動相条件下ではイオン化が阻害され、その条件の使用は避けられる。特にリン酸緩衝液やトリフルオロ酢酸の系では目的とする試料のイオン強度は劇的に低下する。

## 2. 最適化条件

ESIスペクトルでは観測されるピーク(M+H)<sup>+</sup>に加えて、(M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>や(M+Na)<sup>+</sup>など分子量を反映する多くのイオンが出現する。これらのイオン種の生成度合いは化合物の極性や分子量の大きさなどの化学的性質に大きく依存して変化する。それに加えて、ESIスペクトルに影響を与えるパラメータとして、流量や移動相溶媒さらにはニードル電圧、脱溶媒室温度、オリフィス電位、イオンガイド電圧など多くの因子がある。それらの条件によりスペクトルの質やイオン強度が大きく変化する。ここでは弊社の装置を基にスペクトルに影響を与える因子を述べる。

### 2.1 ニードル電圧

噴霧するキャピラリー先端(ニードル)に印加する電圧である。0~5kVで設定でき、通常は2.5kVに設定して使用している。ニードルの位置はイオン強度が大きくなるように調整される。その方向はオリフィスの面と平行に設計されている。オリフィスの面に向かって噴霧する装置もある。印加電圧を5kVと高くすると放電(APCI)が起こり、試料によっては分解を起こす。

### 2.2 脱溶媒室温度

脱溶媒室は噴霧溶媒を乾燥するところである。250℃の高温に加温しており、溶出液は大量の窒素ガスとともに脱溶媒室の中で噴霧される。焼けた小石に水を落としたイメージのように、溶液は乾燥され濃縮される。メタノール溶媒はその沸点が68℃と水やアセトニトリル溶媒と比較して低く、乾燥されやすい。そのためHPLCの移動相として使用することが多くある。また、高温に加熱された脱溶媒室を通過する噴霧速度は音速に近く、試料成分の熱的影響は少ない。



# MS条件の最適化(2)

## MSのノウハウを知る

しかし、脱溶媒室温度が250℃と高くなると分子間結合の弱い錯体は分解し、明瞭な関連分子イオンを与えない。そのような化合物の分析には室温に下げ、あるいは窒素ガスを液体窒素中を通して冷却するなど工夫している。特に窒素ガスを冷却して測定する手法をコールドスプレイESIと呼び市販されている。錯体などの分析に効果をあげている。

### 2.3 オリフィス電圧

噴霧の過程で生成したイオンはオリフィス1(内径0.4mmφ)を通して吸引され、リング電極、オリフィス2を通してイオンガイドに導かれる。

(M+H)、2量体などの多量体イオン、(M+Na)、多価イオンなどのイオン種はオリフィス1と2の電位差により影響を受ける。その電圧を数十Vに印加することにより、溶媒イオンやその多量体イオンは消滅し、目的とする試料由来の(M+H)イオンや(M+Na)イオンが生成する。さらに200V以上に高くすると、(M+H)イオンは分解しフラグメントイオンが生成する。このようにオリフィス電位はスペクトルの質に影響を与え、その設定は重要なパラメータである。

リング電位、オリフィス1と2の電位の組み合わせで条件を設定すると煩雑となるので、条件を容易にするためリング電位とオリフィス2の電位は固定し、オリフィス1電位のみを変化して最適化を図っている。ここではリング5V、オリフィス2は10Vと固定して、オリフィス1電位を0~250Vの範囲で変えている。通常はオリフィス1の電圧50Vの条件に設定して測定している。高分子量化合物まで対応できるので好都合である。

図-3にオリフィス1電圧100Vの条件で測定したコルチコステロンのスペクトルを示す。図-1に示したスペクトルで、(M+H)の347は分解し、329や311に水酸基が脱離したフラグメントイオンが出現している。これらの質量から解析すると2個以上の水酸基があることを示している。低質量域に121を中心にした分布はステロイド骨格を示すフラグメントイオンである。また、369、401のピーク強度が増えている。帰属すると1個のナトリウム付加イオンとそれにメタノールが付加したピークである。(M+H)に代わって強く出ているのはNa<sup>+</sup>付加体として安定なイオン構造を取っているのであろう。

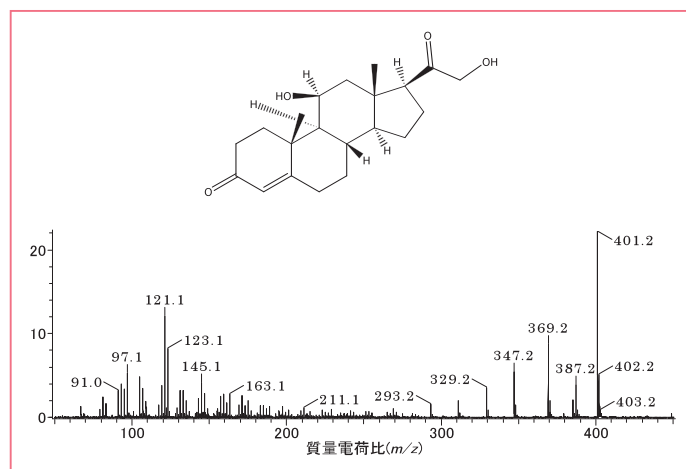


図-3 コルチコステロンの化学構造とESIスペクトル(オリフィス1:100V)

また、分子量が1000を超える化合物を50Vの低いオリフィス電圧条件で測定すると1価イオン同様に2価、3価の多価イオンが生成しやすくなる。

一例として界面活性剤の原料や質量校正物質として利用されるPEG1540のESIスペクトルを図-4に示す。オリフィス1電位を50Vで測定すると2価、3価イオンを示す分布を与えている。精査するとピーク585と756を頂点に、それぞれエチレングリコール単位44uごとの分布で出現している。帰属すると3価と2価イオン

の分布である。2価のイオンは(M+2H)<sup>2+</sup>、3価イオンは(M+3H)<sup>3+</sup>に相当している。他には(M+H+Na)<sup>2+</sup>や(M+2H+Na)<sup>3+</sup>の種々のイオンもあり、複雑なスペクトルを呈している。

その電位を250Vまで高くすると、2価と3価のイオンは消失し、1価の(M+Na)イオンが支配し、明瞭なスペクトルを与えた。スペクトルの詳細は弊社の技術レポートAnalytical News89を参照されたい。

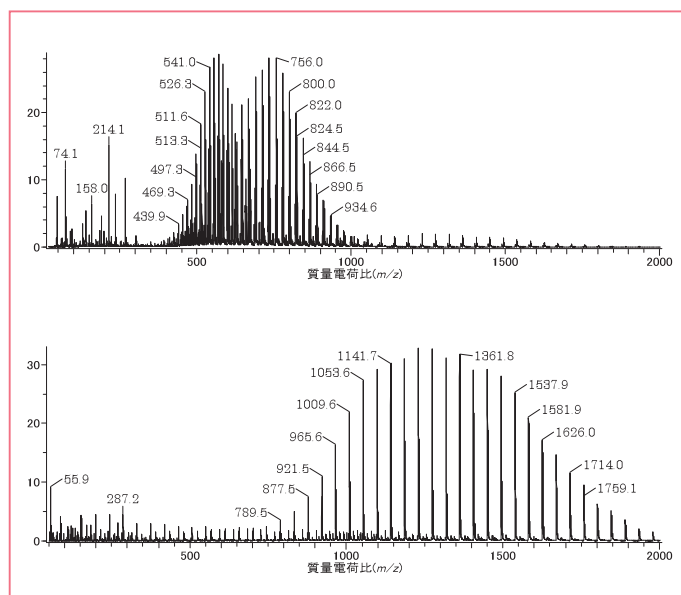


図-4 PEG1540のオリフィス1電圧50V(上)、250V(下)の条件で測定したESIスペクトル

### 2.4 イオンガイド

4本の電極からなり、それぞれに高周波電圧が印加されている。オリフィス2を通過したイオンはイオンガイドでそのエネルギーを均一化して質量分析部へ導入される。オリフィス2とイオンガイド間はピーク管電圧として0~2500Vで印加される。その電圧は質量の検出される質量の大きさにより設定するが通常は500Vの値に設定している。質量100以下の化合物の分析であれば300Vと低く設定する。分子量が500以上の化合物では2000V以上に設定するとそのイオン量は増えるが、質量200以下のイオンはイオンガイドを通過できずカットされる。

### 3. おわりに

ESIの最適化のために用いるニードル電圧、脱溶媒室温度、オリフィス電圧、イオンガイドについて記した。その中で、オリフィス電圧はESIスペクトルの質を支配している。ESI測定の際は目的とする化合物の分子量の大きさに応じて最適な条件を設定することにより、(M+H)イオン、多価イオンやフラグメントイオンの生成を制御でき、重要なパラメータであった。

以上、本稿がESI測定やスペクトル解析の一助になることを期待する。

お困りの分析があればお手伝いいたします。

<http://www.jeol.co.jp/support/analysis/analysis-apply.html>

参考資料

アナリティカルニュース89号

[http://www.jeol.co.jp/applications/analytical\\_news/](http://www.jeol.co.jp/applications/analytical_news/)

## EPMAによるリチウムイオン電池分析事例

### はじめに

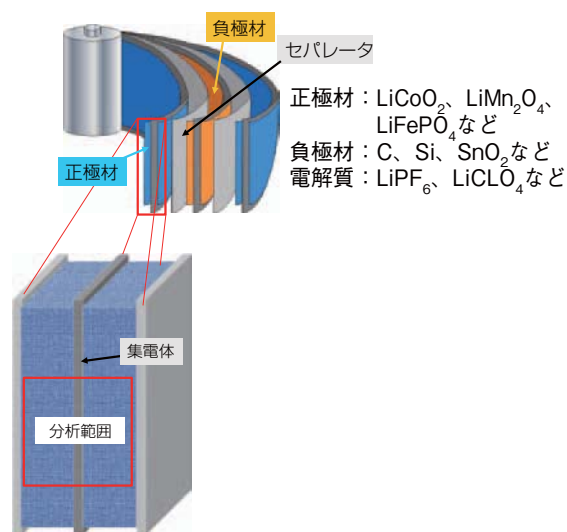
近年注目されているリチウムイオン電池に対して、その分析にEPMAが用いられています。

その一例としてFとCoに着目した分析結果を紹介します。

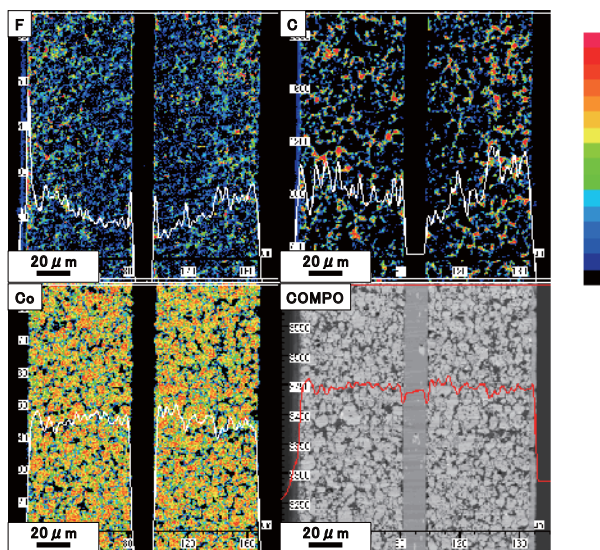
今回分析対象として着目したFとCoには、ピークの重なりがあります。

そのため、分析には注意が必要となりますので、干渉補正についても紹介します。

### リチウムイオン電池の構造例



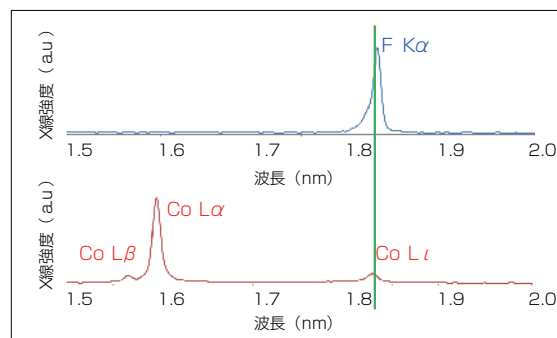
### 使用済みリチウムイオン電池の正極材分析結果



Fが分析範囲中心の集電体(AI)近傍では少なく、集電体から離れるに従い、多くなっています。

この結果より、使用済みリチウムイオン電池の正極材内部は、物質が均一になっておらず、偏析していることが確認できます。

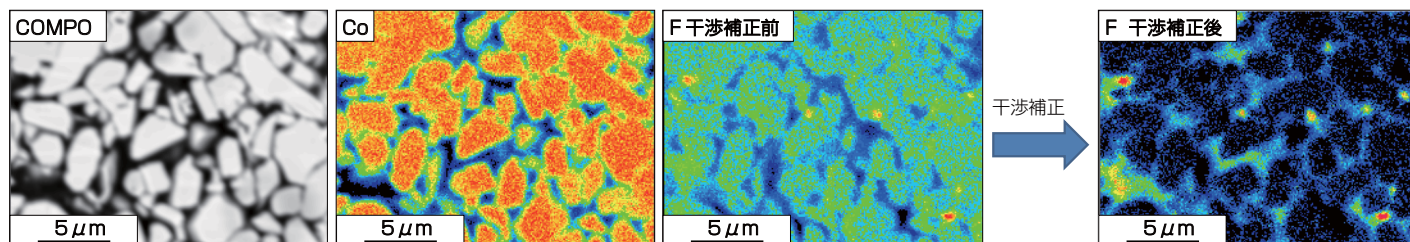
### FとCoのスペクトル



上図のスペクトルより、FのKα線とCoのLi線のピーク位置がほぼ同じ位置に存在することがわかります。

そのため、Coの多い材料中で、Fの偏析を測定するには干渉補正が必要です。

### 干渉補正前後の結果



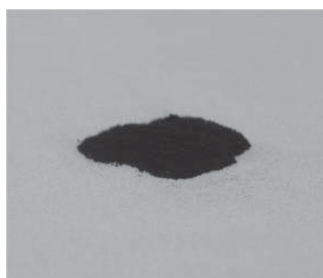
干渉補正法により、Co(Li線)の影響を受けていないF(Kα線)の面分析結果を表示することができます。

# 分析事例 / マルチスケール評価

## MA/XRF/XPS/AES

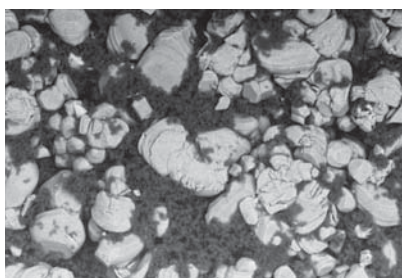
### リチウムイオン電池正極材のマルチスケール評価

リチウムイオン電池の性能は様々な要因がからみあっており、その解析は非常に難しい。電池材料解析の一つの視点として、スケールを考慮し正極の原料を蛍光X線分析装置(XRF)、X線光電子分光装置(XPS)、オージェ電子分光装置(AES)を用いて分析した結果を紹介する。



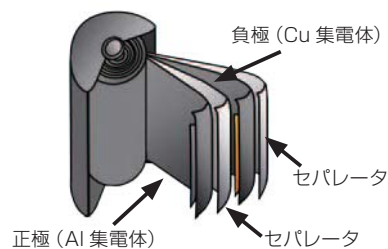
1 mm

リチウムイオン電池正極の原料



5 μm

リチウムイオン電池正極のSEM観察



正極 (Al 集電体)

負極 (Cu 集電体)

セパレータ

セパレータ

リチウムイオン電池の構造

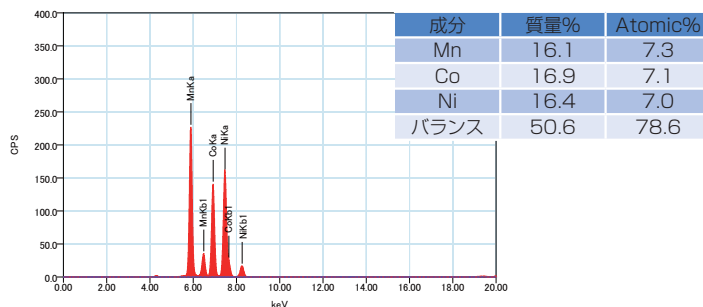
XRF



JSX-3100RII

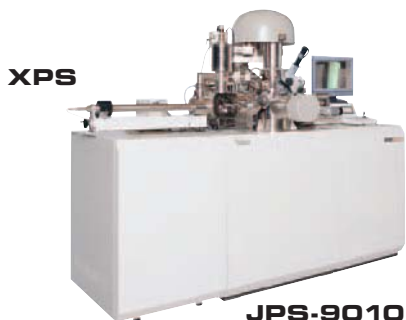
#### 全体の評価

試料全体の  
試料組成の評価  
不純物の評価



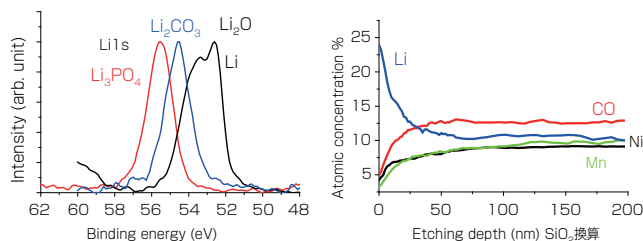
XRFによる数十秒の測定により、正極材の組成や量、さらに微量な不純物の分析が可能

XPS



JPS-9010

試料全体の  
リチウム量の評価  
表面編析評価



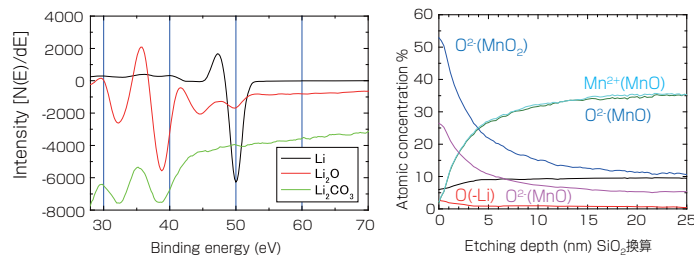
XPSにより、リチウムイオン電池に含まれるリチウムの量や化学化合状態の評価ができ、正極材全体の表面編析の分析が可能

AES



JAMP-9500F

単一粒子の  
リチウム量の評価  
表面編析評価



AESにより、リチウムイオン電池に含まれるリチウムの量や化学化合状態の評価ができ、正極材1粒子における編析の分析が可能

#### 局所の評価



# 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	5月	6月	7月	8月
TEM	基本	(1)1011標準	TEMの基礎知識と操作技術	28			
		(2)1400標準	基本操作技術の習得	23-24	20-21	25-26	29-30
		(3)2100F標準	基本操作講習	29-31	19-21	17-19	28-30
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	20	17	22	26
		(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	21-22	18-19	23-24	27-28
		(3)IS試料作製	ISによる各種薄膜試料作製		6-7		8-9
SEM	基本	(1)走査電子顕微鏡入門 <sup>New</sup>	SEMの基本原理・操作実習	29			
		(2)FE-SEM標準コース <sup>New</sup>	FE-SEMの原理と操作技術を習得	22-24	12-14	10-12	21-23
		(3)7000F TFE-SEM標準	TFE-SEMの基本操作				
		(4)6510/6610SEM標準	JSM-6510/6610 SEM基本操作	14-16	5-7	2-4	7-9
		(5)LV-SEM標準	LV-SEM基本操作	17		5	
		(6)EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作	30-31	20-21	25-26	29-30
		(7)CP試料作製*	CPIによる断面試料作製技法と実習		18-19		27-28
FIB	基本	(1)JIB-4000標準	FIBの基本操作				
		(2)JIB-4501標準	SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作		17-19		
		(3)JIB-4601F標準	SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作				19-21
FIB	応用	(4)TEM用試料作製	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)EPMA入門 <sup>New</sup>	EPMAの原理・基本操作実習			16-19	
		(2)定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	28-31			27-30
		(3)定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作		3-4		
		(4)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		

\*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	5月	6月	7月	8月
初級	NMR	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理	14		
		構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習	15		
Ver4	基本	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)		4-5	20-21
		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)		6	22
		固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			26-27
		拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			11
Ver5	応用	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	26		
		TOCSY(1D&2D)	1日	TOCSY測定の操作と注意点	28		
		NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点		12	
Ver5	基本	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作	30-31		
		qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作			29
Ver5	応用	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作( <sup>1</sup> H、 <sup>13</sup> C)	8-9		2-3
		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)	10		4
		固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			24-25
		拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			9
Ver5	基本	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間ROSY測定操作と注意点			7
		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	28		
ESR	ご希望に応じた講習会を随時実施いたします。出張講習も可能です。測定相談もお受けしております。お問い合わせください。						
MS	基本	Q1050GC基本	2日	QMSの概要理解と基本操作			18-19
		ヘッドスペースStrap	1日	H.S.法によるVOC分析			23

- 「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。

### 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 <https://m.jeol.co.jp/training>

### NMR/ESR講習会のお申し込み、お問い合わせは

(株)JEOL RESONANCE アプリケーションサポートチーム まで  
 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

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 SOLUTIONS NEWS

2013年4月発行 No. 095

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・名古屋(052)581-1406  
 大阪(06)6304-3941・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

〒196-0022 東京都昭島市中神町1156

### サービスサポート:

TEL(042)542-1111 FAX(042)546-3352

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>