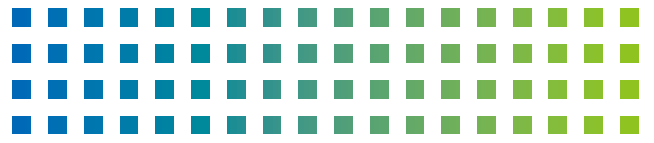


# SOLUTIONS NEWS



No.097

- トピックス ■ JEOL INFORMATION ■新製品紹介 走査電子顕微鏡 JSM-IT300
- 製品紹介 精密イオンポリシングシステム/クロスセクションポリッシャ ■アプリケーションノート 理科学機器を用いて食品を総合的に評価する
- 技術情報 ESIスペクトル解析 ■講習会スケジュール



JEOL

# 『JASIS 2013』出展のご報告



2013年9月4日(水)～6日(金)の3日間、千葉県の幕張メッセにおいて、アジア最大規模の分析機器・科学機器関連イベント「JASIS 2013」(一般社団法人分析機器工業会/日本科学機器協会主催)が開催されました。今年の出展者数は446社、総来場者23,034名で、展示会場、新技術説明会、コンファレンス会場とも活況を呈していました。

JEOLグループは「Solutions for Innovation」をテーマに、新製品コーナー、分野／市場対応別コーナー(電池・エネルギー／食品・バイオ・環境／ナノマテリアル／ソリューション)とテーマ別の展示、ブース内でのショーとセミナーを行い、お客様が抱える様々な問題を解決し、イノベーションの実現を可能とする最適なソリューションをご提案致しました。

新製品コーナーでは、フェラーリのデザインで知られる奥山清行氏率いる、株式会社KEN OKUYAMA DESIGNによるデザイントレンドを採り入れた新製品である、走査電子顕微鏡 JSM-IT300、参考出品では、ガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1500GC、蛍光X線分析装置

ElementEyeおよびゼロボイルオフマグネットを展示しご来場者の注目を集めました。

分野／市場対応別コーナーでは、大型ディスプレイやLEDパネルを多用した展示を行うと共に、詳細説明はカタログ、パネル掲示コンテンツ等がインストールされたiPadを併用しお客様が抱える様々な問題を解決し、イノベーションの実現を可能とする最適なソリューションをご提案致しました。

また今回、JEOLグループが特に力を入れた新技術説明会では、過去最高の20テーマの講演を行い、合計約1300名に御聴講頂きました。毎年恒例となっております、『MS基礎講座』シリーズの会場は215名のご聴講者で満席となりました。

次回「JASIS 2014」は2014年9月3日(水)～5日(金)に例年と同じ幕張メッセにおいて開催されます。

JEOLグループは来年も新しい装置のご紹介から様々なソリューションにお応えできる展示を行いみなさまのお越しをお待ちしております。

## 表紙: 虹色の鳥の羽

鳥の羽のように見えますが、このサンプルは縦7cm、横3.5cmの葉をアルカリ処理し葉脈だけ取り出したものです。620視野をSEMで自動連続撮影し、繋ぎ合わせました。主脈から側脈、分岐が詳細に観察できます。

### 撮影対象・条件

試料: 葉脈 装置: JSM-6610 (SEM)  
加速電圧: 5kV

## ソリューション展示場 リニューアルOpen!!

西日本ソリューションセンター(ニッセイ新大阪南口ビル1階)の開設に併せて、本社に隣接する「R&D館」1階にある展示場もリニューアルいたしました。

お客様にJEOL製品を実際に見ていただける展示場として、分析、検査、観察などのサンプル前処理からデータ解析までをいろいろ手法と多くを試していただけるソリューション展示場として開設しています。

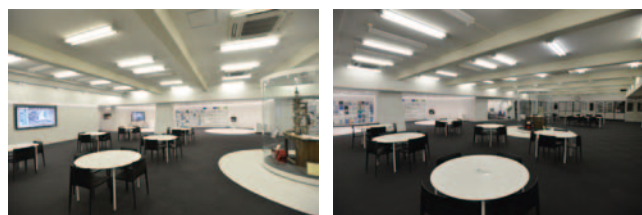
西日本ソリューションセンターと同様に、装置のデモンストレーション、依頼試料測定から保守・メンテナンスまで、身近な相談窓口としてご利用いただいております。また、附設のホールでは、セミナーの開催も行なっております。特に、弊社、電子顕微鏡をはじめ、質量分析計や核磁気共鳴装置などを使ったアプリケーションが聴講できる「YOKOGUSHI(横串)」セミナーの開催も実施しています。

ここ「R&D館・ソリューション展示場」ではJEOL製品群での最良のソリューションを体験できます。

ぜひ、お客様のご来社をお待ち申し上げています。



R&D館



## 第16回実践マススペクトロメトリーセミナー開催

本セミナーを10月7,8日の2日間にわたり日本化学会館7階ホールにて開催しました。

質量分析を啓蒙する目的で1998年に初めてから今年で16回の開催となります。講師は初回から担当されている横浜市立大学の高山光男先生です。

参加者は56名。東京開催で費用49350円の有料にもかかわらず、九州や北海道の遠方からの参加者もありました。

セミナー内容は質量計測の観点から元素の概念、種々のイオン化、質量分離、スペクトルの読み方を学びます。さらには最近の話題も取り入れ質量分析の役割を紹介します。

2日間にわたり、演習問題を解きながら理解度の確認、不明なところがあれば質疑応答を行いました。終了後も個別で質問される方も多く、名刺交換を行い懇親を深めることができました。

近年、スマートフォンなどの通信技術の進歩により、いつでもどこでも必要な情報が得られる便利な時代になりましたが、このように多くの参加者が一堂に集まりホットな知識を吸収する意欲を感じ取ることができました。セミナー資料の表紙に指揮者と五線譜(スペクトル)が飾ってあるように、装置を使いこなす技術者を指揮者に例え、すばらしい演奏会を行うには互いの演奏者が協奏しあうように指揮する。よいスペクトルを得るためには、試料の特性を知り、それに見合ったイオン化法、装置を指揮することが大事だと説明されました。セミナーに参加された方々が装置を使いこなし、よりよい研究ができることを期待します。



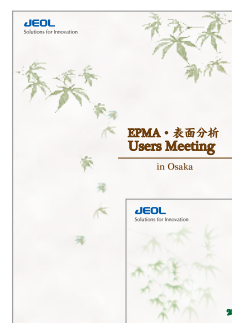
## 「2013 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング」開催

2013年「EPMA・表面分析ユーザーズミーティング」は東京会場(東京大学工学部武田先端知ビル・武田ホール)で10月3日~4日の2日間、大阪会場(千里ライフサイエンスセンター)で10月18日に開催され、約450名のユーザーが参加されたミーティングとなりました。このミーティングはEPMAおよび表面分析に関する最新の応用技術、解析法などを紹介させていただく場として、また、多くの分野でお使いのユーザー様のアプリケーションが聞ける場として、大変好評を得ています。

今年で第32回目を迎えた開催となりました。今回もユーザー様のご講演をはじめ、弊社技術員から最新情報のご提供のほか、新しいソリューションの提供をテーマにした「YOKOGUSHI」として、質量分析計TOF MSでの応用例を紹介させていただきました。その他、ポスター発表や卓上走査電子顕微鏡NeoScope JCM-6000の装置展示をさせていただきました。

### 【弊社演題名】

- EPMAの新しい分析手法 ~凹凸試料から微量炭素分析まで~
- 軟X線分光器によるスペクトルマップの紹介 ~高エネルギー分解能分光器による状態分析マップ~
- EPMA分析の留意点 ~面分析における留意点~
- 最新のAESによる分析事例とデータ解析の紹介
- MALDI-TOFMSによる有機薄膜の分析 ~レーザー脱離イオン化による表面分析の可能性~
- XPSデータ解析におけるオージェの利用 ~簡単に正確な化学結合状態分析のために~



SEM

新製品紹介

JSM-IT300 series ご紹介



### 洗練されたデザイン

従来の電子顕微鏡の外観から大きくイメージチェンジ  
存在感を醸し出す、格調高いコンビネーション・ブラック

### ハイスループット

直感操作が可能なタッチパネル操作  
ズームコンデンサレンズ  
高速・高精度ステージ駆動/高速真空排気システム

### 高画質観察

新電子光学系により低加速電圧、低真空モードの高画質観察実現

### EDSインテグレーション

ワンタッチ分析  
充実した分析機能

### 高拡張性

マルチパーパスチャンバー  
豊富なアタッチメント  
EDS、Twin detector EDS、WDS、EBSD、多数の予備ポート

### マルチパーパスチャンバー

アタッチメントポート位置の設計が最適化されたことにより、EDS/WDS/EBSDの同時装着が可能です。EDS/EBSDは同一方向に装着できます。また、対向型EDSも装着できるようになりました。

### 大形試料室搭載

最大8inchφ×80mm Heightの試料を挿入することのできる大型試料室になっています。最大積載量2kgも魅力です。



### 5軸モーターステージ標準

ユーセントリックTilt、ユーセントリックRotationも標準搭載しています。これにより、試料傾斜時、回転時に、観察している視野中心が動きません。また、試料高さ入力により試料と検出器の接触を防ぎます。

### 高速ステージ移動

新開発のモーターステージにより高速ステージ移動が可能になりました。(当社比1.5倍)

### 真空排気スピード向上

排気方法の改良により、大型試料室でも真空排気をより早く行うことができるようになりました。(当社比1.4倍)

NEW  
GUI



### タッチ対応インターフェース

新規ユーザーインターフェースにより操作性が更に快適になりました。もちろんタッチ操作対応です。ユーザーインターフェースのサイズ変更も可能です。分析をしながら、データ整理をしながら...作業領域を選べます。

### マルチユーザー/マルチタスク

ユーザー登録により、複数ユーザーのカスタマイズされた快適な操作環境を保てます。

### マルチランゲージ対応

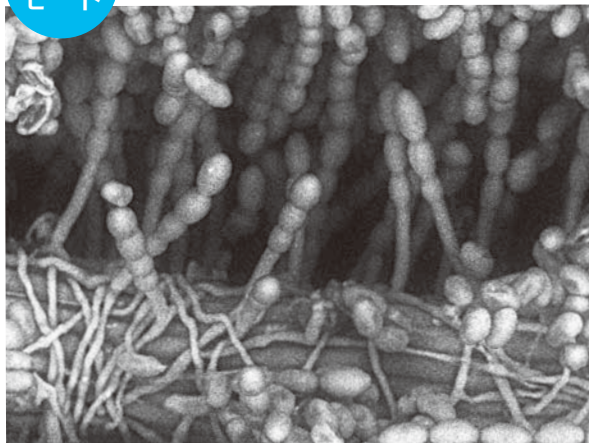
ユーザーインターフェースの日本語/英語表示切り替えがアイコンから行えます。状況に合わせてその場で言語を選べます。

### 低真空モード(LV)

真空度は10Pa ~ 650Pa。これによりアプリケーションの幅が広がりました。

低真空  
モード

無処理 500Pa

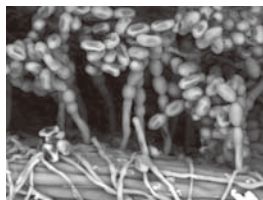


50μm 試料:うどんこ病菌 加速電圧(kV):25 倍率×400



うどんこ病

50Pa



50μm 試料:うどんこ病 加速電圧(kV):25 倍率×400

### 主な仕様

加速電圧	0.3kV-30kV
分解能(HV)	3.0nm(30kV) 15.0nm(1kV)
分解能(LV)	4.0nm(30kV,BED)
倍率	5~300,000倍
照射電流	1pA~1uA以上
最大試料径	200mmφ
最大試料厚	80mmh
試料ステージ	5軸 ユーセントリック X/Y/Z(mm) 125 / 100 / 80 T(度) -10~+ 90 R(度) 360°

TEM/SEM

製品紹介

精密イオンポリッシングシステム/クロスセ

### アルゴンイオンによる薄膜試料作製

#### 精密イオンポリッシングシステム

PIPS II (Model 695)

電子顕微鏡用試料を自動で効率的に、高品質な試料加工を可能とする精密イオンミリング装置です。通常の材料から最先端材料まで、最高レベルの試料作製が可能です。操作はタッチパネルによるGUI方式で、レシピ機能も搭載され、迅速、容易に試料作製ができます。

#### 自動化、高品質での試料加工

アルゴンイオンミリング、ポリッシングにより、日常的材料から、最先端材料まで、あらゆる状況で最高の試料作製を可能にします。

#### 10インチタッチパネルGUI(グラフィックユーザーインターフェース)

シンプルで使いやすいインターフェイスで操作性をさらに向上、日常的なオペレーションを一つのスクリーンでレシピ操作ができます。

#### レシピ設定も簡単

レシピは電圧、回数、ガン角度を設定して、PIPS IIにパラメータを最適化させるだけ。

ハイレベルユーザーは、特殊な材料やTEM分析についての独自のレシピを設定することができます。

#### 低エネルギー性能が大幅に向上

新しいイオンガンにより、低kVでのミリング速度が大幅に向上しました。

#### 新しいデジタルズームカメラ

Digital Micrographでの画像取込みとPCによるオペレーション。

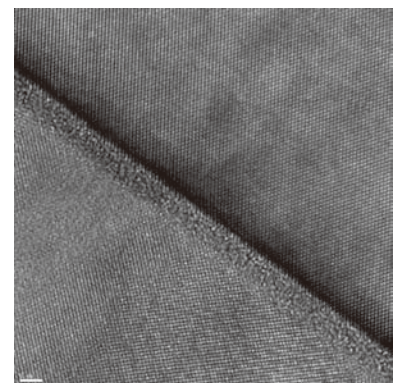
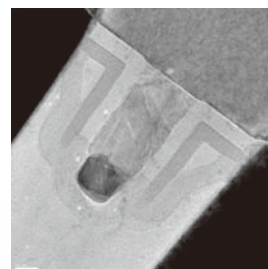
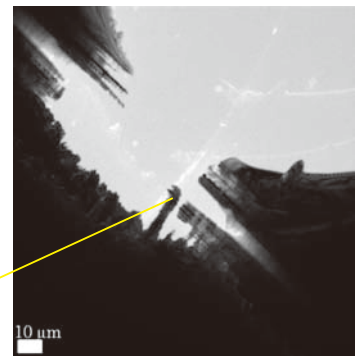
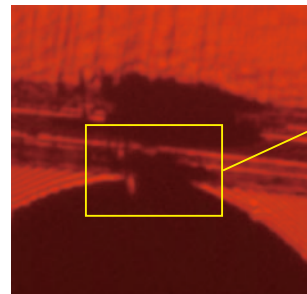
#### 主な仕様

- イオン銃 低エネルギー集束電極ペニングイオン銃 2式
- イオンエネルギー 100eV~8keV
- ミリングアングル ±10°調整可能
- 試料サイズ 3mm
- 試料回転 1~6rpmまで可変
- 試料取付け 片面ポリッシング用試料台、  
両面ポリッシング用試料台
- X、Y切替範囲 ±0.5mm
- 試料観察 双眼顕微鏡、  
デジタルズームマイクロスコープ  
(オプション)
- 真空系 ドライポンプシステム
- 冷却ステージ 液体窒素  
(保持時間:約6~7時間)
- 試料冷却 -120℃まで冷却可能

PIPSII メインスクリーン(タッチパネル)



#### 半導体試料の作製例



# フシオンポリッシャ

## アルゴンイオンによる断面試料作製

### アルゴンイオン試料作製装置 クロスセクションポリッシャ(CP)

IB-09010CP/IB-09020CP

柔らかい試料、硬い試料、もろい試料などで損傷の少ない断面試料の作製ができ、特殊なまたは熟練の技術なしに、高品質な断面と表面仕上げができます。

#### 主な仕様

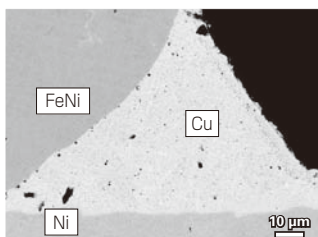
- イオン加速電圧 2~6kV(8kVオプション)
- イオンビーム径 500 $\mu$ m以上(半値幅)
- ミリングスピード 100 $\mu$ m(加速電圧6kV、Si換算、エッジ距離100 $\mu$ m)
- 試料スイング機能  $\pm 30^\circ$ 自動スイング(ミリング中)
- 最大搭載試料サイズ 11mm(幅) $\times$ 10mm(長さ) $\times$ 2mm(厚さ)
- 試料移動範囲 X軸  $\pm 10$ mm、Y軸  $\pm 3$ mm
- 試料回転角度調節範囲  $\pm 5^\circ$
- 操作 タッチパネル、6.5形ディスプレイ
- イオン用ガス アルゴンガス
- 排気装置 ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ



### 機械研磨による断面とCPによる仕上げ研磨後の断面の比較

#### 機械研磨による断面

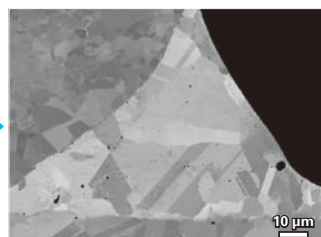
1ミクロンダイヤモンドペーストによる研磨平滑な面が得られていますが、機械研磨による結晶損傷のため、チャンネルリングコントラストが弱く、電子チャンネルリングパターンがえられません。



結晶が損傷で、電子チャンネルリングコントラストが観察できない。

#### CPによる仕上げエッチング後の断面

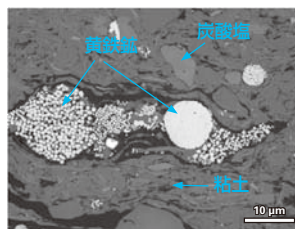
極低い入射角度でアルゴンイオンビームを照射し、試料を回転しながら試料表面の結晶損傷を取り除きました。電子チャンネルリングコントラストと鮮明な電子チャンネルリングパターンが得られます。



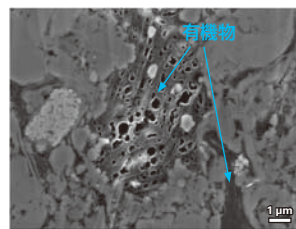
電子チャンネルリングコントラストが観察できます。

### 柔らかい試料のイオンエッチング

オイルシールは機械研磨では壊れやすく断面作製が難しい材料ですが、CPにより内部構造を忠実に保存した断面を作ることができます。炭化物、ケイ酸塩、黄鉄鉱に加えて有機物の存在が観察できます。



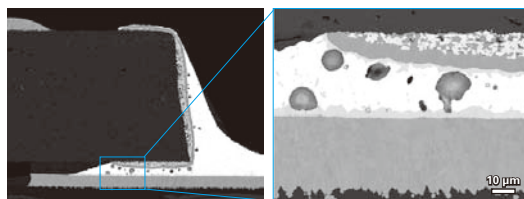
反射電子像



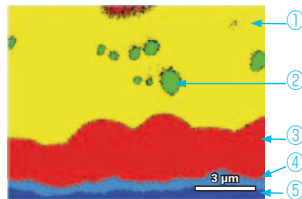
反射電子像

### 電子部品の断面作製

電子部品を実装した基盤の断面作製例です。加工幅の大きなCP(アルゴンイオンビーム半値幅:約500 $\mu$ m)により、低倍から観察視野を探すことができます。ダメージの少ない研磨法のため、錫、銅、銀などの柔らかい材料が元の形状で断面ができます。



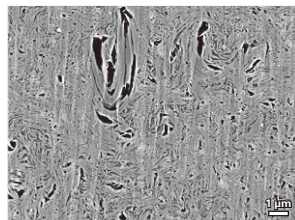
鉛フリーはんだ相の反射電子像



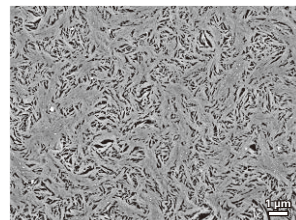
鉛フリーはんだ相のEDS マップ  
① Sn ② Ag ③④ Sn / Cu 反応相 ⑤ Cu

### 試料回転ホルダーによる断面作製例

多孔質材料の試料でもより良い断面が作製できます。試料中に空隙が点在する材料では加工速度の違いから空隙の境目に段差ができ、スジ状のイオン痕が目立つ場合があります。シャープペンシルの芯のような空隙が点在している試料では、通常の断面加工ではイオン痕が見えてしまいます。試料回転ホルダーを使用することでイオン痕が目立たない試料作製ができます。



試料回転なし



試料回転あり

### 1. はじめに

いつでもどこでも、手軽に美味しく食べることのできるスナック菓子が豊富に出回っています。これらは、各食品会社により賞味期間が管理されていますが、今回、同一の食品が経時的にどのような変化を示すのか、ポテトスナック(揚げ菓子)を試料に選んで複数の分析装置にて測定を行い、比較しました。測定に先立ち、試料の官能テストを実施したところ、賞味期間内の試料であっても、最も新しい試料と比較すると、明らかに味わい及び香り共に変化していると感じられました。そこで、メーカー設定の賞味期限の前後の試料を図1のように準備し、下記の分析装置によりそれぞれ異なる科学的評価を行いました。

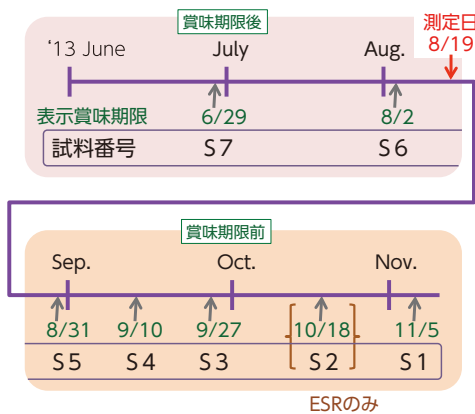


図1 試料の表示賞味期限

- アミノ酸分析計
- 顕微ラマン分光装置
- 電子スピン共鳴装置
- GC-MS
- 味わい変化の指標探索
- 脂質等の劣化評価や成分分布分析
- 脂質酸化に関連する成分の検索
- 揮発性成分分析

以下に、それぞれの理科学機器による評価結果を示します。

### 2.成分分析:アミノ酸分析

アミノ酸分析機は食品業界において、嗜好性の高い食品(発酵食品など)の開発や機能性食品の開発、品質管理と幅広い分野で活躍しています。

アミノ酸はその種類によって、様々な味を呈することが知られており、今回はポテトスナックの劣化に伴う味の変化とアミノ酸の関係を調査しました。

図2に各アミノ酸の経時変化をまとめました。いずれのアミノ酸においても、含有量は殆ど変化せず、ほぼ一定であることがわかりました。

従って、官能テストで確認された味の変化は、主にアミノ酸以外の因子によるものと考えられます。



アミノ酸分析計 (JLC-500/V2)

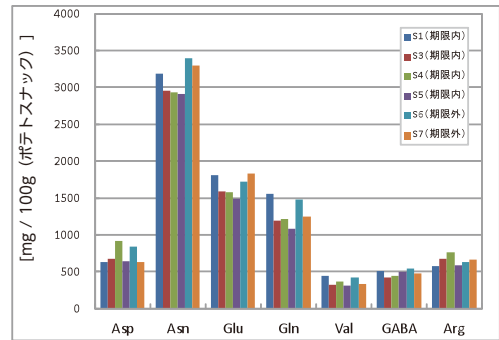


図2 ポテトスナックのアミノ酸分析結果

### 3.成分分析:顕微ラマン分光装置による脂質分析

ラマン分光法は、試料へのレーザー照射で発生する非弾性散乱光を分光測定することで化合物の特定や分子構造・結晶構造の解析を行う分析方法です。今回はポテトスナック中の脂質の劣化評価のため、試料に含まれている食用油を測定しました。S1(最新)とS7(賞味期限切れ)の油のスペクトルと、S1の油を加熱劣化させた際のスペクトルを図3-1に示します。油が劣化すると、主成分であるトリアシルグリセロール分子中のC=C結合に由来する一連のピークの強度が低下するはずですが、S1とS7で違いはほとんど認められませんでした。図3-2はS1の実物表面を前処理せずにそのままマッピング測定して得られたエステル部C=O結合(食用油由来)の分布イメージです。このようなラマンイメージング分析により、食品含有化合物の分布や、成分劣化の指標となる化学結合があればその分布をマイクロのレベルで可視化することが可能です。



顕微ラマン分光装置 (Renishaw社 inVia Reflex)

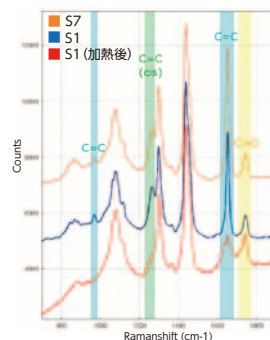


図3-1 ポテトスナック中の食用油(TAG)のラマンスペクトル

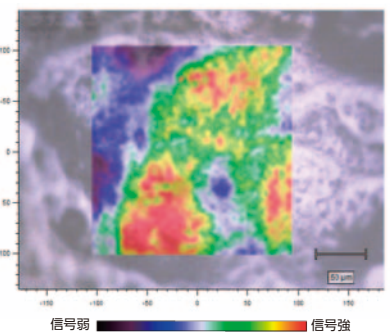


図3-2 ポテトスナックのマッピング分析例  
食用油のエステル構造部C=O結合に由来するピークの強度別カラーマップイメージ

### 4.成分分析:ESRによる抗酸化評価

電子スピン共鳴(ESR)装置は試料中のラジカルを検出します。信号が現れる位置と波形から同定が、信号強度から定量が可能です。選択性が高いため前



## マン分光装置、ESR、GC/MSを使って

処理を必要とせず、試料のダイレクトな測定が可能です。油脂加工されたポテトスナックの場合、酸化劣化で生成した脂質ラジカルが検出されると期待されましたが、測定の結果、図4-1に示したスペクトルが得られました。いずれも分裂はなくラジカル種を示すg値( $g=2.0056$ )と、室温で安定であることからアスコルビン酸ラジカル( $Aa\cdot$ )由来の可能性が考えられました。

試料ごとに得られたラジカル総量を求め、採取量で規格化した値を図4-2に示しました。残存賞味期間を横軸に取ったところ、ラジカル量の変化に二峰性が認められました。残存賞味期間が2ヶ月の試料でラジカル量はピークとなりました。これは、抗酸化剤のAaが抗酸化に働いた結果Aaが生成し、これが比較的安定であるために蓄積されていると推測されました。賞味期間が短くなるとAaが枯渇すると考えられ、Aaは減少します。しかし、こうした食品にはビタミンE(VE)が含まれています。Aaが枯渇後の段階ではV.E.により、ラジカル量が抑えられていると考えられるデータが、別の実験から得られています。

その後ラジカル量が増加しますが、これはVEが枯渇したためと考えられます。その時期が、賞味期限と一致したことは興味深いことです。このように油脂加工した食品では、抗酸化剤ラジカルをESRにより観測することで、酸化劣化のステージを把握することができます。

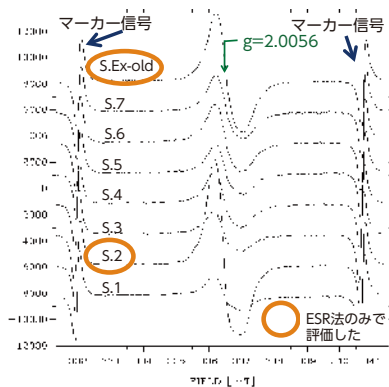


図4-1 ポテトスナックで観測されたESR スペクトル

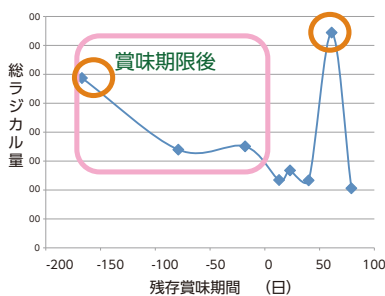


図4-2 各試料中総ラジカル量の比較

### 5. 成分分析:スニフティング-GC/MS によるにおい分析

図5-1に、ポテトスナックにおける スニフティング-HS-GC/MS システムを用いて測定した結果を示しました。上段には GC/MS 分析で得られたトータル

イオンクロマトグラム(TICC)を示し、中段にはスニフティング分析により人の感覚で感じられた匂いを示しました。また、最下段には TICC 上に見いだされたピークから得られたマススペクトルをライブラリサーチにて解析した結果、第一候補となった化学物質名を示しました。今回の結果に示すように、スニフティングシステムを搭載した HS-GC/MS システムを用いることにより、スニフティングによる官能結果と GC/MS による化学分析結果を対比させながら、サンプルのにおい成分評価を行うことが可能となります。

今回のポテトスナックにおいては、油臭やポテトのにおいなどを官能することができ、ライプリー検索により化合物を推定することができました。推定された化合物の特徴的なm/zによる抽出イオンクロマトグラム(EICクロマトグラム)のピーク面積値を、サンプルの中で一番製造日が新しい試料のピーク面積値を1として、ピーク面積値の比率で比較を行った結果、油臭く感じた成分は、古くなるに従い、増加傾向にある化合物が多数あることを確認しました。さらに、ポテト臭として感じた化合物は製造日に差がないことがわかりました(図5-2)。

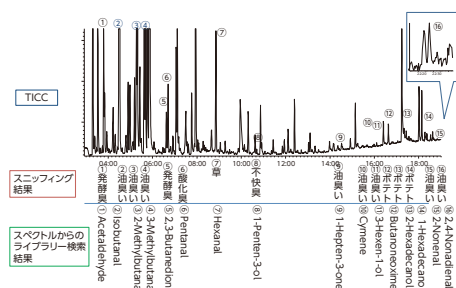


図5-1 ポテトスナックにおけるTICCとスニフティング結果

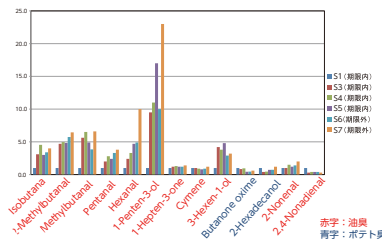


図5-2 油臭、ポテト臭として感じた化合物の試料比較

### 6. まとめ

一般に言われているように、食品の味は、アミノ酸等よりも香りに依存する場合があります。図5-1に示されたように、食品の味は、アミノ酸等よりも香りに依存する場合があります。アミノ酸分析装置と顕微ラマン分光装置により、アミノ酸組成や脂質に顕著な変化が認められなかったことは、食品メーカーの努力による品質管理の成果を表すものと考えられました。しかしながら、ESRにより酸化性物質由来のラジカルが観察されたこと、およびGC/MSによる匂い成分の変化が観測されたことより、微量の脂質の変化が生じていることが示唆されました。本事例のように同一サンプルを各種理科学機器にて測定することにより、多角的かつ相補的な分析データが取得でき、効果的な評価を行うことができます。JEOLがおすすめる分析機器群は、加工食品の品質管理においても幅広くお役に立ていただけます。

マススペクトルの解析手順はどのようにされているのでしょうか。GC/MS測定を行っている研究者は単にスペクトルのライブラリー検索を行い成分を評価する。ヒットすれば十分な報告書を作成することができる。また、目的の分子量を示すスペクトルが得られれば分析は終了となる。必要であればその精密質量測定を行い推定の分子組成が一致しているかを確認する。さらにはフラグメントイオンから推定構造を帰属することもある。

一番困るのは未知成分の評価である。材料の性能を左右したり、また生理活性があり重要な成分であれば解析をあきらめるわけにはいかない。構造解析の手掛かりを与えるデータを作成しなければならない。

幸いにもイオン化としてのESIは分子量を示すスペクトルを与え、精密質量測定を行うことにより、目的成分の構造評価に都合がよい。さらには(M+1)、(M+2)などの同位体スペクトルに注目すると元素の情報が得られる。特に同位体存在度の大きい塩素や臭素元素はスペクトルパターンからそれらの存在を確認することができる。

ここではCl、Br、S、Si、F、P、Cs、I、Seなどの種々の元素を有する化合物に注目して元素分析の観点からそれらの同位体スペクトルについて評価した。さらには蛍光エックス線分析と併用すると、金属元素や塩素、臭素などの軽元素が確認でき有機化合物の元素分析に有用なツールとなることが期待できる。

同位体は原子番号が同じで中性子数が異なる核種を呼ぶ。安定に存在する安定同位体と放射性同位体がある。通常、分析対象物質は安定同位体から成る物質である。水素元素は原子番号1で記号はHと表記し同位体として<sup>1</sup>Hと<sup>2</sup>H(D)が存在する。放射性同位体として<sup>3</sup>H(T)は、自然界には質量分析では検出できないほど微量に存在する。<sup>1</sup>Hが主で99.99%の割合で存在する。

炭素元素は<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cの同位体がある。それぞれ、陽子数は同じで中性子数が1個異なる同位体である。<sup>12</sup>Cの存在度は98.9%である。

有機化合物で出くわす主要元素の原子番号、同位体の質量と存在度を示す。表の存在度\*は最も多い主同位体を100としたときの、同位体比率である。同位体の計算に用いると便利であるので記した。

存在度の大きい元素として塩素、臭素がある。硫黄、シリコンのようにやや同位体率が高い元素、さらにはFやPのように単一同位体の元素がある。

原子番号	元素	記号	原子量	同位体	質量	存在度	存在度*
1	水素	H	1.00794	<sup>1</sup> H	1.0078	99.9885	100
				D	2.0141	0.0115	0.01
6	炭素	C	12.0107	<sup>12</sup> C	12	98.93	100
				<sup>13</sup> C	13.0034	1.07	1.08
7	窒素	N	14.0107	<sup>14</sup> N	14.0031	99.636	100
				<sup>15</sup> N	15.0001	0.364	0.36
8	酸素	O	15.9994	<sup>16</sup> O	15.9949	99.757	100
				<sup>18</sup> O	17.9992	0.205	0.21
9	フッ素	F	18.9984	<sup>19</sup> F	18.9984	100	100
11	ナトリウム	Na	22.9898	<sup>23</sup> Na	22.9898	100	100
14	ケイ素	Si	28.0855	<sup>28</sup> Si	27.9769	92.223	100
				<sup>29</sup> Si	28.9765	4.685	5.1
15	リン	P	30.9738	<sup>30</sup> Si	29.9738	3.092	3.4
				<sup>31</sup> P	30.9738	100	100
16	硫黄	S	32.065	<sup>32</sup> S	31.9721	94.99	100
				<sup>34</sup> S	33.9679	4.25	4.5
17	塩素	Cl	35.453	<sup>35</sup> Cl	34.9689	75.76	100
				<sup>37</sup> Cl	36.9659	24.24	32
35	臭素	Br	79.904	<sup>79</sup> Br	78.9183	50.69	100
				<sup>81</sup> Br	80.9163	49.31	97.3
53	ヨウ素	I	126.9045	<sup>127</sup> I	126.9045	100	100

同位体の存在度はスペクトルに反映される。スペクトルを評価するときは、まずは分子イオン種とそのピークの+1や+2などの同位体スペクトルに注目し、その強度比を正確に読み取ることで、構成元素や個数が判明する。

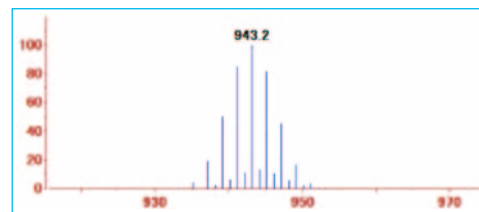
ある元素で2個の同位体が存在したときの同位体比率は2項定理すなわち次式で表わされる展開項の比で計算される。

記号x: 元素の中で存在度の大きい同位体、α: 次に大きい存在度の元素n: 元素数を示す。

$$(x + a)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k a^{n-k}$$

最初の2項を簡単に解くと、x=1とすると1項目はx<sup>n</sup>=1で2項目はn\*αで表わされる。例えばスクアレンの元素組成C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>の場合、炭素の同位体存在度は<sup>12</sup>Cを1とすると<sup>13</sup>Cは0.0108である。1項目(430)は1で2項目(431)はn\*α=30x0.0108=0.324と計算され、その同位体強度比は32.4%の値を示すことになる。水素の寄与についても同様な計算を行うが、Dの存在度は0.01%と低く、H<sub>50</sub>とするとM+1の寄与はC<sub>30</sub>の同位体比率32.4%と比較すると0.5%と無視できるほど小さく、強度比を読むことにより、炭素数を推測することができることになる。

存在度の大きい塩素、臭素元素はスペクトルからその存在を判定しやすい。例えば臭素の存在度は<sup>79</sup>Br 50.7%、<sup>81</sup>Br 49.3%と大きく約1:1の存在比となるので、前式に当てはめると、n個のプロム元素を含むとその同位体強度比は二項定理のパスカルの三角形の係数から求めることができる。すなわち、1個の臭素元素を含むと強度比1:1、2個1:2:1、3個であれば1:3:3:1、4個であれば1:4:6:4:1となる。そのスペクトル強度比から臭素の個数を推測することができる。難燃剤デカブロモビフェニルC<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>のシミュレーションスペクトルを示す。最も強いピーク943.2はC<sub>12</sub><sup>79</sup>Br<sub>5</sub><sup>81</sup>Br<sub>5</sub>の成分組成を示している。



臭素の次に塩素の場合を想定すると、<sup>37</sup>Clは0.32の比率となる。Cl<sub>2</sub>の組成で計算すると70、72、74に出現する。それぞれ組成は<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>と<sup>35</sup>Cl<sup>37</sup>Cl、<sup>37</sup>Cl<sub>2</sub>に相当する。上式から計算すると1項目

目は1<sup>2</sup>=1、2項目は2x0.32=0.64と計算される。Cl<sub>4</sub>の組成では1項目は1、2項目は4x0.32=1.28と大きくなり、Mと(M+2)の強度比は逆転する。

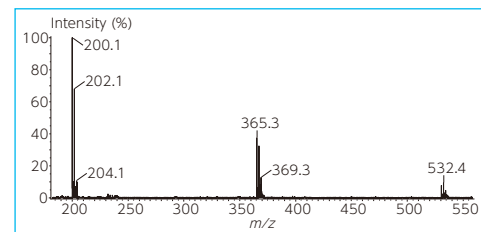


図-1 塩素の存在を示す同位体スペクトル

図-1に塩素イオンの負イオンESIスペクトルを示す。移動相としてジブチルアミン酢酸塩の系で測定するとODSカラムの条件下で溶出してくる。そのスペクトルを評価すると、それぞれのピークは塩素にジブチルアミン(DBA)の付加スペクトルで出現する。

Cl<sup>-</sup>(DBA-HCl)<sub>n</sub>のクラスターイオンで出現し、スペクトルはそれぞれn=1~3のピーク分布を示している。ピーク200は塩素2個、365は3個、532は4個の塩素を含むことが判る。

同位体存在度がやや大きいSやSi元素を考えると、<sup>34</sup>Sで4.2%、<sup>29</sup>Siの存在度は5.1%とわずかであるが、同位体強度比からその存在を判定できることがある。例えば硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)とリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)のそれぞれの分子量の質量数は98で同じである。負イオンESIを行なうと、それぞれ質量97に(M-H)として観測される。その組成H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>とHSO<sub>4</sub>で精密質量を計算すると96.9691と

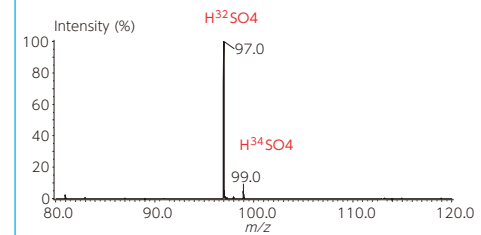


図-2 硫酸(下)とリン酸(上)の負イオンESIスペクトル

96.9596となりその差は0.009uと小さく、質量分離するには質量分解能10000以上を必要として、精密質量から判定するには難しいところがある。しかし、同位体強度比に注目すると区別できる。それらのスペクトルを図-2に示す。硫酸ピーク97の+2の同位体ピークは4%ほどの割合で出現し、<sup>34</sup>Sの存在を示している。

シリコン元素はシリコンゴム製品に見られるように、日常生活必需品に多量に使用され、たびたびバックグラウンド成分として分析に妨害することがある。Siの同位体は<sup>29</sup>Siと<sup>30</sup>Siに5.1%、3.4%とわずかながら強い存在度を持つ。そのためシリコン元素数が増えると+1、+2に強い同位体スペクトルを与える。図-3にシリコン成分由来のESIスペクトルを示す。そのスペクトルを評価すると同位体ピークは+1から+4まで広い分布を有し、シリコン元素の存在を示唆している。スペクトルを解析するとピーク

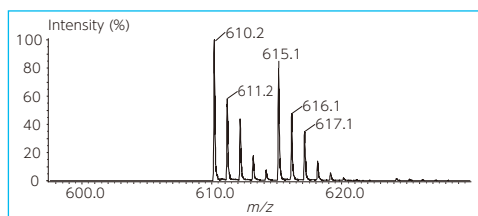


図-3 シリコンゴム溶出物のESIスペクトル(n=8オリゴマー)

解析できる。

さらに、単一同位体を示すF、P、Iの存在を評価すると、同位体強度比から判定することは難しい。ただし、負イオン検出を行なうと、FとIのフラグメントイオン19と127のピークが出現し判定できることがある。PはPO<sub>3</sub>の置換基で存在することがあり、その時は79のフラグメントイオンから判定できる。FはCF<sub>3</sub>で存在するならば69のフラグメントイオンから判定できる。Iは質量数127と他の元素と比べて大きく、分子量の大きさとその同位体比から評価できる。

例えばトリフルオロ酢酸ナトリウム(TFANA)水溶液の正イオンESIスペクトルはピーク159(TFA-Na<sub>2</sub>)を起点に136(TFA-Na)単位に出現する。図-4は431に出現するトリマーのスペクトルである。そのスペクトルを評価すると、同位体ピーク432の強度は431(C<sub>6</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>4</sub>)の質量から評価すると非常に小さい。同位体比432/431を計算すると6.9%である。分子を構成するF、Naは単一同位体であり、また酸素の同位体<sup>17</sup>Oは0.04%と無視できるほど小さい。そのためそのピーク強度比432/431は炭素数6個分に相当していると評価することができる。

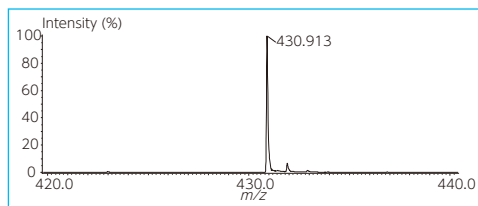


図-4 TFANAクラスター(C<sub>6</sub>F<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>4</sub>)TFAのESIスペクトル

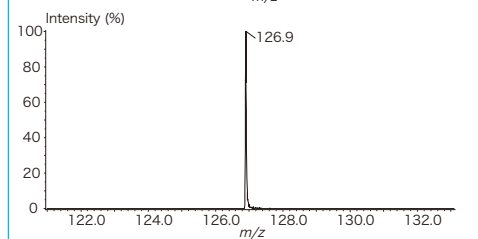
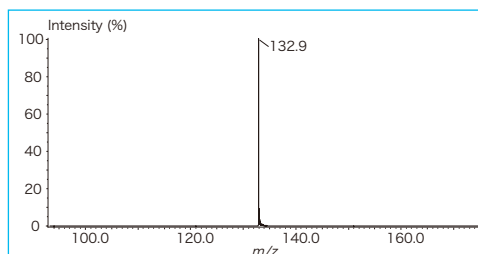


図-5 CsIの正(上)と負イオン(下)ESIスペクトル

610と615の質量差は5uであり、それぞれアンモニウムとナトリウム付加体と評価できる。610は(M+NH<sub>4</sub>)、615は(M+Na)であり分子量592の成分となる。O-ジメチルシリコンのユニット74uで割り切れ、環状の[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>8</sub>の構造と

現するピークは1本のみと他のスペクトルと比較すると特異的である。相当する質量と単一ピークのスペクトルからそれぞれの元素の存在が判定できる。

さらに、Seを含むセレンシステインのESIスペクトルを評価した。ESIはソフトイオン化のために金属元素を含む錯体の分析に応用されている。金属元素は多くの同位体を有することが多く、そのスペクトルは特徴的なスペクトルを与える。例えば図-6にSeを含むスペクトルを示す。Se<sub>2</sub>個を含む同位体スペクトルを与えている。

未知のスペクトルとすると二重結合数の異なる成分が混合しているとか塩素と臭素元素から構成される成分と間違っていると判断する。ここでは元素分析の観点から蛍光エックス線分析を利用した。この手法はエックス線を試料に照射し、その二次エックス線を検出することにより存在する元素が評価できる。非破壊分析であり、測定時間は1分ほどと短く、前処理は不用で測定操作は簡易である。無機元素の分析に利用され、有機物分析ではRoHS関連物質Cd、Hg、Pb、Cr、Brの5物質の中の、難燃剤成分のBrのモニターに使用されている。

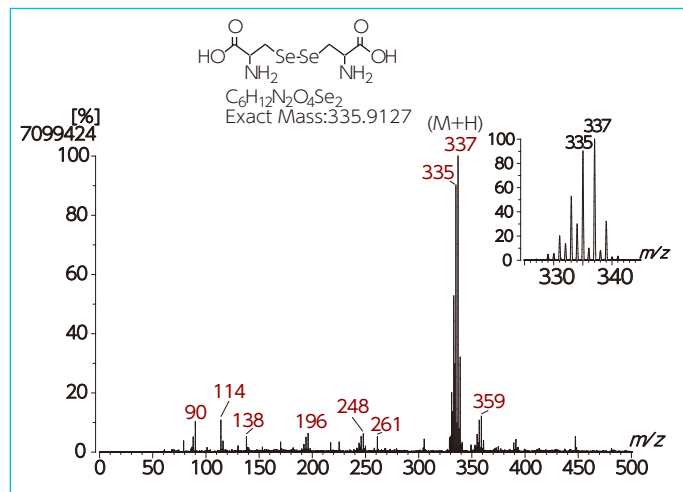


図-6 Seを含むセレンシステインの正イオンESIスペクトル

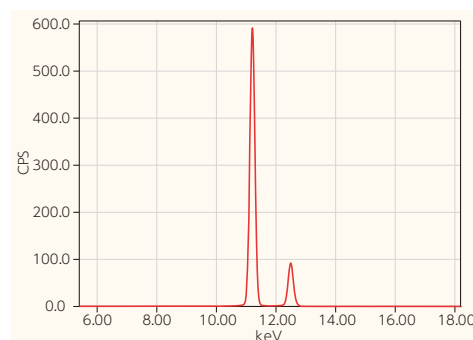


図-7 セレンシステインの蛍光エックス線スペクトル

図-7にセレンシステインの蛍光エックス線スペクトルを示す。明瞭なスペクトルを与え、解析するとSeの存在を示すK $\alpha$ とK $\beta$ 線のスペクトルを与えている。不純物として他の金属元素は無く純度は非常に高いことが判明した。

## おわりに

ESIスペクトル解析のために元素分析の観点から同位体ピークに注目して解説した。ESIは分子量関連スペクトルを与えるために、+1、+2、+3などの同位体スペクトルに注目すると、ClやBr元素ばかりでなく、SやSi元素も判別できる。また、単一同位体であるF、P、I、Cs元素も判定できることを示した。さらに蛍光エックス線分析を併用するとSeなどの金属元素が確認でき有用なツールであった。

# 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	11月	12月	1月	2月
TEM	① 1011標準	2日	TEMの基礎知識と操作技術				
	② 1400標準	2日	基本操作技術の習得	14~15	12~13	23~24	20~21
	③ 2100F標準	3日	基本操作講習	20~22	18~20	29~31	12~14
TEM	① 生物試料固定包埋	1日	生物試料の固定包埋法と実習	11	9	20	17
	② ウルトラマイクローム	2日	マイクロームの切削技法と実習	12~13	10~11	21~22	18~19
SEM	① 走査電子顕微鏡入門 New	1日	SEMの基本原理・操作実習				
	② FE-SEM標準コース New	3日	FE-SEMの原理と操作技術を習得	20~22	11~13	22~24	12~14
	③ 6510/6610SEM標準	3日	JSM-6510/6610 SEM基本操作	12~14	4~6	14~16	5~7
	④ LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作	15		17	
	⑤ EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	28~29	19~20	30~31	27~28
	⑥ CP試料作製	2日	CPIによる断面試料作製技法と実習		17~18		25~26
EPMA	① EPMA入門 New	4日	EPMAの原理・基本操作実習				
	② 定性分析標準	4日	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	26~29		28~31	
	③ 定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作		2~3		3~4
	④ 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		4~5		5~6

・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行いません。  
 ・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	11月	12月	1月	2月	
NMR	初級	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理				
	Ver4	基本	構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習			
		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)	11~12		5~6
		基本	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	7
	Ver4	応用	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作	25~26		
		応用	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			15
	Ver4&Ver5	基本	メンテナン	1日	日常の装置管理についての解説と実習		17	
		基本	NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点			13
		基本	TOCSY(1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点			27
		基本	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作			29~30
基本		qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作			17	
Ver5	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)	6~7		21~22	
	基本	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)		8	23	
	基本	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作	28~29		19~20	
	応用	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点		4		
	応用	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点			21	
ESR	基本	メンテナン	1日	日常の装置管理についての解説と実習		19		
	ESR	ご要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	28~29			
	応用	ヘッドスペースStrap	1日	HS法によるVOC分析			28	

- [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(II)/ECX(II)/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。

講習会のお申し込みは  
**日本電子ホームページ/イベント/講習**  
 をご利用ください。

ホームページ | <https://m.jeol.co.jp/training>

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)データソリューション事業部 講習受付**まで  
 TEL 042-544-8565 / FAX 042-544-8461

NMR/ESR講習会のお申し込み、お問い合わせは  
**JEOL RESONANCEホームページ/サポート/  
 NMR講習会**をご利用ください。

TEL 0120-653-300

ホームページ | <http://www.j-resonance.com/support/nmr/schedule/>

開催場所:日本電子(株)本社・昭島製作所



日本電子は高い技術で品質と環境に取り組んでいます。



このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。



2013年10月発行 No. 097

編集発行/日本電子(株)データソリューション事業部

#### ご意見・ご質問・お問い合わせ

日本電子(株)営業戦略本部 営業企画室  
 e-mail: [sales@jeol.co.jp](mailto: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

## データソリューション事業部

〒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)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>