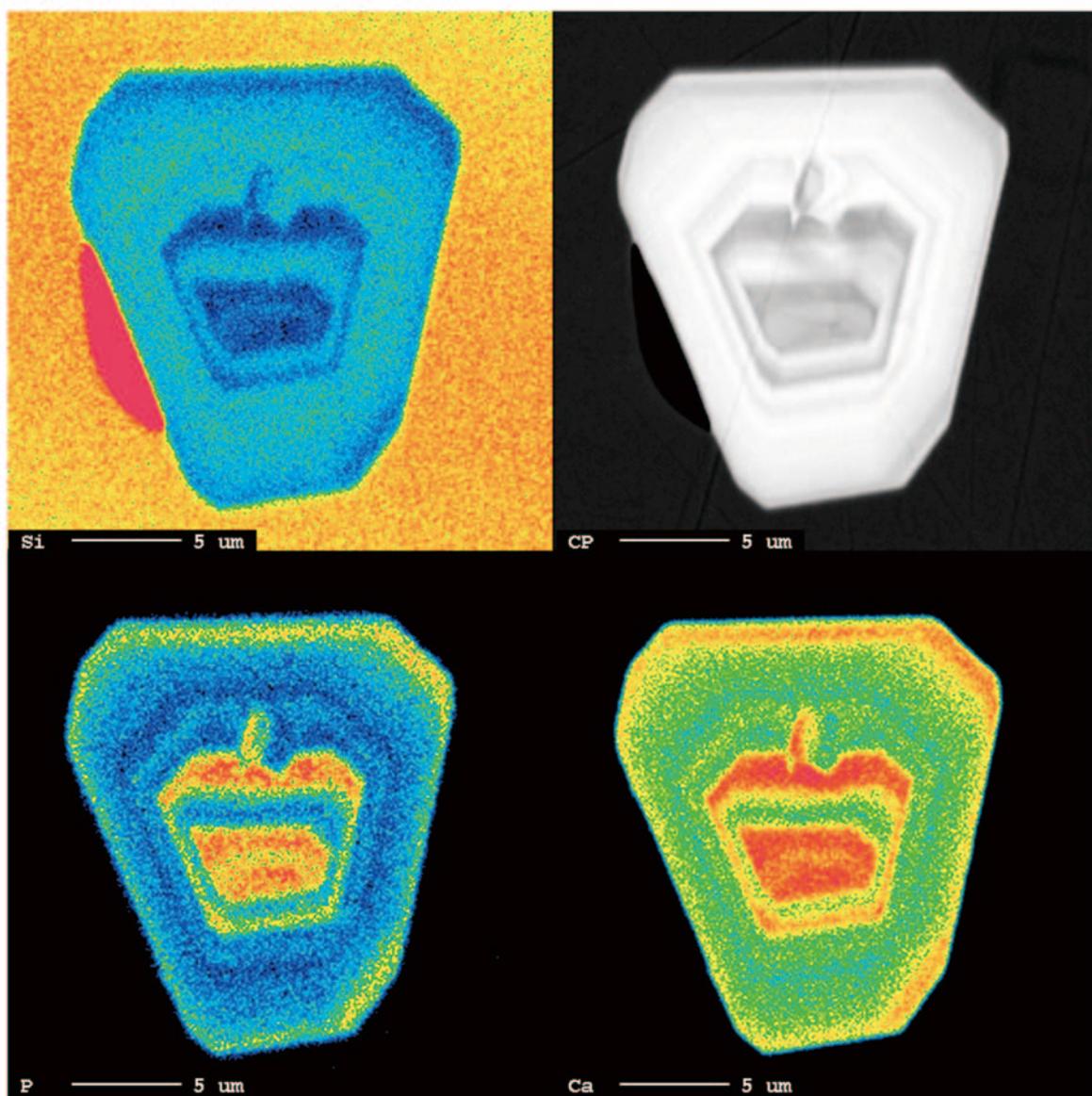


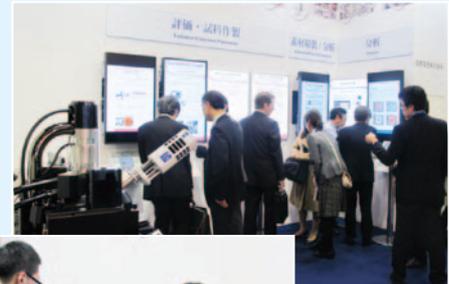
SOLUTIONS NEWS

No.099

- **トピックス** ■ **新製品紹介** エネルギー分散形蛍光X線分析装置 JSX-1000S
- **アプリケーションノート** JMS-S3000“SpiralTOF”による有機EL材料測定例
- **技術情報** EPMA分析の留意点/ESIスペクトル解析
- **講習会スケジュール**



第5回国際二次電池展 出展のご報告



2014年2月26日(水)～28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 2014」第5回国際二次電池展～バッテリージャパン～に出展致しました。二次電池・キャパシタの研究開発・製造に関する部品から製造装置・検査装置に至るまでの製品を一堂に会した展示会となります。併催として第2回 国際風力発電展 ～WIND EXPO 2014～、第10回 国際水素・燃料電池展～FC EXPO 2014～、第7回 国際太陽電池展～PV EXPO 2014～、第5回 太陽光発電システム施工展～PV システム EXPO 2014～、第5回加工技術展～エネテック ジャパン 2014～、第4回 エコハウス&エコビルディング EXPO、第4回国際スマートグリッドEXPOの専門展が開催され、大変活気のある展示会となりました。3日間の出展総数1,592社、来場者は67,371名となり、海外からも多数来場頂きました。

弊社は走査電子顕微鏡JSM-IT300LVを展示し、ブース内デモを行いました。

斬新で洗練されたデザインとイージーオペレーションはご来場のお客様から高く評価をいただくことが出来ました。実際に装置のデモンストレーションを見て頂いたことで、電子顕微鏡に全く馴染みのない方にも、何をすることができるのか興味を持ってもらえたと思います。

また「評価・試料作製」「分析」「素材精製」の категорияでアプリケーションデータを分け、更にパネル及びディスプレイでの展示を行いました。展示しているアプリケーションデータを集めた「LiバッテリーNotes」をブース来場者全員に配布することで、ソリューション提案を行い、大変好評を頂くことが出来ました。

来場者の方は専門的知識を持った方が多く、弊社説明員との活発なディスカッションを通して多くの情報を持ち帰って頂けたと思います。次年度はスペースを2倍に増やし、展示、及びアプリケーション内容を充実させる予定です。次回もぜひ弊社ブースにご来場頂ければと思います。

表紙: Apple!

このデータは、何の手も加えていません。地質鉱物の試料では、何かに似ている模様をよく見かけますが、こゝまで説明不要なものは、珍しいです。

【試料ご提供 Professor John Wolff, Washington State University】

撮影条件

分析試料:britholite
測定装置:JXA-8500F
分析条件:加速電圧10kV, 照射電流 100 nA

nano tech 2014 第13回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 出展のご報告



nano tech実行委員会主催の「nano tech 2014」を2014年1月29日(水)～1月31日(金)まで、東京ビッグサイト東4～6ホールおよび会議棟で開催されました。

国際ナノテクノロジー総合展・技術会議は今回で第13回目を迎えますが、世界の先端技術や製品の情報を得るだけでなく、新しい事業アイデアやパートナーを見つけだす場となっています。厳しい経済環境にありながら、入場者数は3日間で45,841人を数え、ナノテクに対する関心の高さが感じられました。

JEOLブースでは発表から斬新なデザイン等で高い評価をいただいている走査電子顕微鏡JSM-

IT300LAと操作のしやすさで大変ご好評を得ている卓上走査電子顕微鏡Neo Scopeの実機展示を行い、多くのお客様の注目を集めました。また、ナノ粒子合成用高周波誘導熱プラズマ装置や粉末供給装置Fine nano Feederの展示を行いJEOLの電子ビーム技術を生かした製品の高い評価を受けました。その他、TEM、SEMなどの各種電子光学機器、電子ビーム描画装置についてはパネルで多くのソリューションを紹介させていただきました。

今回、多岐に渡るJEOLのナノテク関連装置をご紹介することができました。JEOLブースにお立ち寄りいただいたお客様に心より御礼申し上げます。

XRF

新製品紹介

JSX-1000S エネルギー分散形蛍光X線

JSX-1000Sは、タッチパネルを採用した簡単に元素分析ができる蛍光X線分析装置です。一般的な定性定量分析（FP法・検量線法）や、RoHS元素のスクリーニング機能を備えています。ハードウェア・ソフトウェア両面の各種オプションにより、さらに幅広い分析が可能です。

シンプルオペレーション

試料をセットし、画面をタッチするだけの簡単な操作です。分析結果表示／スペクトル表示の切り替えもタッチ操作で、タブレットPCやスマートフォンのような感覚で操作できます。（キーボード・マウスによる操作も可能です）。

「セット&タッチ」のシンプルオペレーション

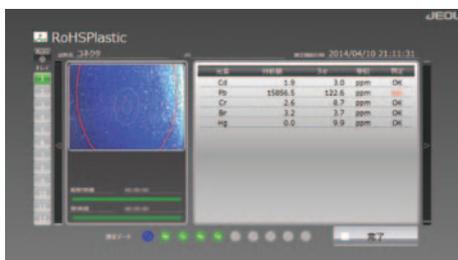
シンプルで直感的な操作性のGUI



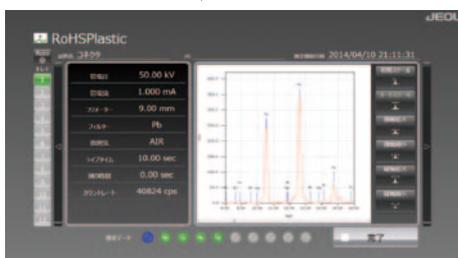
①セット



②タッチ



③分析値の表示



④スペクトルの表示

高感度&ハイスループット

新設計・自社製SDDと新設計光学系、全エネルギー対応フィルターにより高感度分析とハイスループットを実現しました。



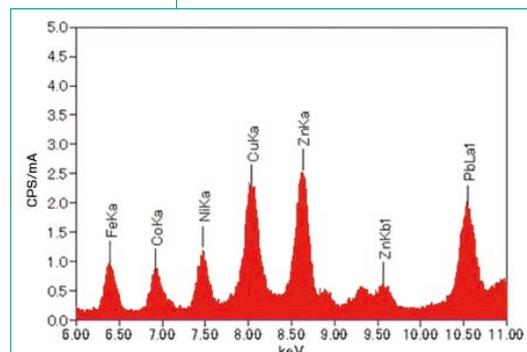
JSX-1000S 光学系 イメージ

全エネルギー範囲高感度分析

最大9種類のフィルター*と試料室排気ユニットにより全エネルギー範囲で高感度分析が可能になります。

Open ND	K-line $_{11}\text{Na}\sim_{20}\text{Ca}$	K-line $_{11}\text{Na}\sim_{55}\text{Cs}$	
Cl*	K-line $_{16}\text{S}\sim_{19}\text{K}$ L-line $_{38}\text{Sr}\sim_{53}\text{I}$	L-line $_{30}\text{Zn}\sim_{83}\text{Bi}$	
Cr	K-line $_{20}\text{Ca}\sim_{26}\text{Fe}$ L-line $_{52}\text{Te}\sim_{66}\text{Dy}$		
Cu*		K-line $_{27}\text{Co}\sim_{31}\text{Ga}$ L-line $_{67}\text{Ho}\sim_{82}\text{Pb}$	
Pb		K-line $_{32}\text{Ge}\sim_{39}\text{Y}$ L-line $_{78}\text{Pt}\sim_{83}\text{Bi}$	
Mo*			K-line $_{40}\text{Zr}\sim_{44}\text{Ru}$
Cd			K-line $_{45}\text{Rh}\sim_{51}\text{Sb}$
Sb*			K-line $_{45}\text{Rh}\sim_{55}\text{Cs}$

*Cl, Cu, Mo, Sb はオプション



微量元素検出例（10ppm 以下）

度分析

分析装置



ソリューションの提供

シンプルオペレーションとそれを支える新設計の高性能により、JSX-1000Sでは目的の測定・分析を自動実行できるソリューションアプリを提供します。多種多様な分野において簡単分析を可能にします。

ソリューションアプリ例



ポリエチレン分析例

厚み	補正	Cr	Zn	Cd	Pb	自動バランス
0.5mm	無	0.008	0.037	0.001	0.002	99.76
3.8mm		0.012	0.109	0.004	0.006	99.64
0.5mm	有	0.011	0.137	0.015	0.010	99.54
3.8mm		0.011	0.134	0.016	0.011	99.55
標準値		0.010	0.125	0.014	0.010	

新開発のスマートFP法により、標準試料を準備することなく、自動的に残成分および厚さの補正を行った高精度な定量結果が得られます。(残成分および厚さ補正機能は有機物試料のみに対応)

主な仕様

検出元素範囲	Mg~U Na~U(オプション)
X線発生装置	5~50kV, 1mA
ターゲット	Rh
一次フィルタ	OPEN, ND, Cr, Pb, Cd (標準)
最大9種 自動交換	Cl, Cu, Mo, Sb (オプション)
コリメータ	0.9mm, 2mm, 9mm
3種 自動交換	
検出器	シリコンドリフト検出器
試料室サイズ	300mmφ×80mmH
試料室雰囲気	大気 / 真空(オプション)
試料室観察機構	カラーカメラ
操作用コンピュータ	Windows® タッチパネル式デスクトップパソコン
分析用ソフトウェア	定性分析(自動定性、KLMマーカ サムピーク表示、スペクトル検索)
	定量分析(バルクFP法、検量線法)
	RoHS分析ソリューション(Cd,Pb,Hg,Br,Cr) 簡易分析ソリューション レポート作成ソフトウェア
日常チェック用ソフトウェア	管路エージング、エネルギーチェック、 強度チェック

※Windowsは、米国 Microsoft Corporation の、米国、日本およびその他の国における登録商標または商標です。

主なオプション

- 試料室排気ユニット
- 多試料自動交換ユニット
- フィルターセット
- フィルターFP法分析ソフトウェア
- 薄膜FP法分析ソフトウェア
- サムピーク除去ソフトウェア
- Niメッキスクリーニングソリューション
- Snメッキスクリーニングソリューション
- ハロゲンスクリーニングソリューション

近年、有機半導体、有機EL、有機薄膜太陽電池など、電子部品中に有機化合物が構成されることが多くなっており、今後もその利用は拡大すると考えられる。製品の検査や不良品(劣化)の分析需要は増えると予想され、従来法による表面分析に加え、新規法の導入も検討されている。分析においては、従来法での多角的な解析はもちろん、新規法の導入においては従来法とのクロスチェックが重要である。

表面分析法は、試料表面に電子、イオン、光を照射し、試料表面に存在する物質との相互作用により、その形態や物性を調べる手法である。形態を観察するためには、光学顕微鏡、電子顕微鏡が主に用いられている。また、物性を調べる手法としては、X線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、飛行時間型-二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)などがある。表面分析法の中には、有機化合物の結合状態、官能基情報が得られる手法もあるが、有機化合物の構造解析は難しい。TOF-SIMSは、表面分析法として認知されている質量分析技術であるが、イオン化時にフラグメンテーションが起こり易いことから、有機物分析への適用は困難であった。しかし、最近では金属クラスターやガスクラスターを一次イオンビームとして用いることでフラグメントイオンの生成を抑制することが可能となり、解析対象が無機から有機分析へ展開しつつある。

本報告では、レーザー脱離/イオン化による分析法を従来法と比較し、新しい表面分析法の可能性の検討を行った。有機化合物のレーザー脱離/イオン化には、マトリックスと呼ばれるイオン化促進剤を使用することがほとんどのため、装置名もマトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間質量分析計(MALDI-TOFMS)であるが、本報告ではマトリックスを用いていないため、以下ではLDI-TOFMSと記述している。



Fig. 1 使用装置外観図。左上JMS-S3000, 右上JPS-9010, 左下JSM-7001FTTLLV(EDS:OXFORD Instruments社AZtec Energy Standard X-Max50), 右下TOF-SIMS(京都大学所有)

サンプルは、有機ELの正孔輸送層の材料であるN,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine (α -NPD)を600 nmの厚さでSi基板に蒸着したものを使用した。測定装置には、LDI-TOFMS (JMS-S3000), SEM (JSM7001FTTLLV, EDS:OXFORD Instruments社AZtec Energy Standard X-Max50), XPS (JPS-9010), TOF-SIMS^[1] (JEOL 製 JMS-T100LP AccuTOF LC-plus を京都大学・松尾グループが改造して製作。一次イオン:アルゴンクラスターイオン)を使用した。

まず、LDI-TOFMS (JMS-S3000)を用いて α -NPD薄膜のマススペクトルを取得した。レーザー照射位置は固定し、250回照射分を積算したマススペクトルをFig. 2に示す。比較のために、表面分析法としてよく利用されているTOF-SIMSのマススペクトルをFig. 3に示す。一次イオンは、10keVのArクラスターイオンである。LDI-TOFMSと比較してTOF-SIMSのマススペクトルには低質量領域に多くのピークが観測されている。これらは、 α -NPDのフラグメントイオンあるいは表面汚染と考えられる。LDI-TOFMSのマススペクトルはほぼ主成分のピークのみが観測されており、混合物の分析や劣化に伴うマイナーな成分の分析にも耐えることが期待できる。

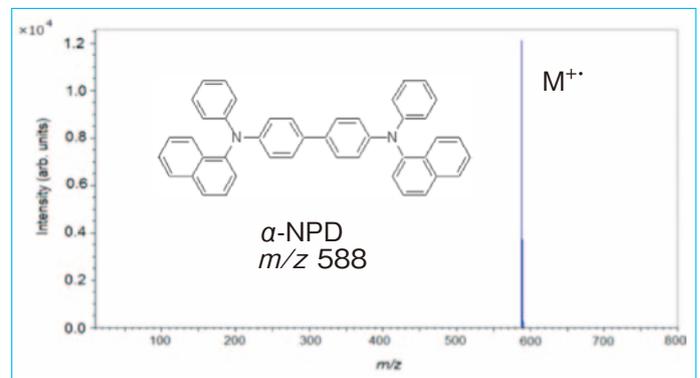


Fig. 2 LDI-TOFMSによる α -NPD薄膜の測定結果

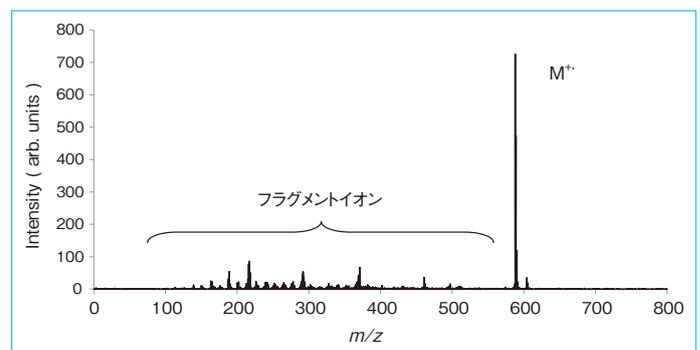


Fig. 3 TOF-SIMSによる α -NPD薄膜の測定結果

有機EL材料測定例

次にXPS(JPS-9010)で同サンプルを測定した結果をFig. 4に示す。分析領域は1mmφである。左図はワイドスペクトル(エネルギー分解能Ag3d_{5/2} 1.7eV)であり、α-NPDの構成元素であるC, Nのピークが顕著に観測されている。XPSは最表面から10 nm以内が分析対象となるので、Siのピークは観測されていない。Cのピーク周辺についてナロースペクトル(エネルギー分解能Ag3d_{5/2} 0.5 eV)を取得すると、C-CおよびC-Nの結合を観測することができた。

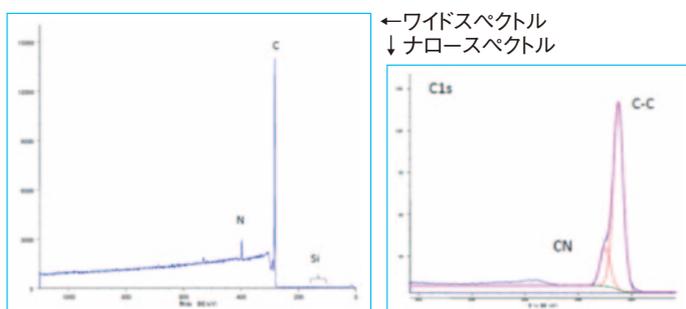


Fig. 4 XPSによるα-NPD薄膜の測定結果

最後に、レーザー照射による深さ方向の影響を確認した。レーザー照射を250回行った照射痕をSEM像観察およびEDS分析を行った(Fig.5)。SEM像から有機薄膜層が消失している様子が観測できた。EDSで照射痕とその周辺を分析すると、前者からはSi、後者からはC, Nが確認できており、有機層を貫通していることが確認できた。LDI-TOFMSによるマスペクトル測定では、250回照射後もまだイオンが観測され続けていた。このことから有機薄膜貫通後も周辺部分のイオン化が進んだと考えられる。

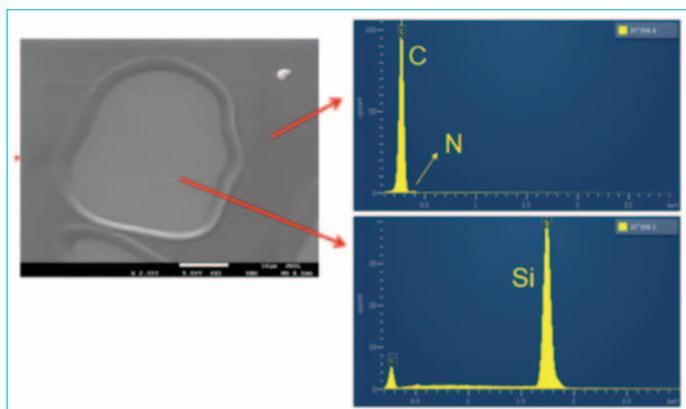


Fig. 5 SEM/EDSによるα-NPD薄膜の測定結果

以上の結果から、今回のレーザー照射条件の場合、深さ方向について100 nm以上の空間領域を総合した情報を得ていることになる。深さ方向への影響は、レーザー強度や照射回数に依存するが、XPSやTOF-SIMSといった10 nm以下の深さの分析が主となる表面分析法よりはかなり大きい。XPSやTOF-SIMSは、最表面分析ゆえにエッチングと併用することで深さ方向分析が可能なが特長である。一方で、XPSは得られる情報が元素・結合状態のみであること、TOF-SIMSはフラグメントイオンによりマスペクトルが複雑化することから、多成分系への適用は難しいかもしれない。それに対して、LDI-TOFMSは数100 nm程度の深さの有機薄膜中に含まれる複数化合物の情報を感度良く、明瞭に得られる手法である。電子部品中の有機化合物の劣化では、全体の元素構成比自体は大きく変わらないと予想されるので、分子量の確認ができるLDI-TOFMSは劣化成分を特定する重要な手段になりうる。また、劣化により生成する成分のイオン量は、主成分と比較して多くないことも考えられるので、フラグメントイオンがほとんど発生しないLDI-TOFMSにより明確な解析も期待できる。

(MA)LDI-TOFMSは、マスイメージング技術の進歩とともに、試料表面の二次元的な化合物の分布を取得することが可能となってきている。今後、薄膜状のサンプルに対するイオン化、表面に与える影響などの知見を深めていくことで、表面分析法の1つ技法として応用することができる。

謝辞:有機薄膜サンプルおよびTOF-SIMSのマスペクトルは、京都大学工学研究科 附属量子理工学教育研究センター松尾グループより提供いただきました。

- [1] K. Ichiki, J. Tamura, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, "Development of gas cluster ion beam irradiation system with an orthogonal acceleration TOF instrument" Surface and Interface Analysis, Vol. 45, Issue: 1, pp. 522-524 (2013)

緒言

EPMAは、試料の元素組成分析や相分布解析など、豊富な情報を得ることができる分析機器である。そのため、近年では種々の固体材料の評価・研究など、多様な用途に使用されている。また、装置の自動化・コンピュータ化もますます進み、操作性も向上したことにより、誰でも簡単に操作し分析結果を得ることができるようになった。

しかし、信頼性の高い分析結果を得るためには、依然としていくつか注意しなければならないポイントがある事も事実である。

EPMAの分析手法の中のカラーマップ法では、試料10 μm ×10 μm オーダーの微小領域から、最大約10cm×10cm程度の広い領域までの元素分布を調べ、カラー画像として表示することができる。得られたデータは画素毎のデジタルデータであるため、ラインプロファイルを表示させたり、表示レベルの変更等で微小な濃度差を把握することもできる。また、定量的な取り扱いや各種データ解析も可能であり、さらに長時間の自動分析が可能のため、幅広い用途で使用されている。

しかし、カラーマップは視覚的に情報が得られるため、誤ったデータを得てしまっても、その結果を鵜呑みにしてしまいがちな場合がある。ここでは、EPMAにおける、カラーマップ分析手法の中で、基本的な条件設定および分析の留意点について述べる。

カラーマップ分析の基本条件設定

EPMAのカラーマップでは、図1)のように分析範囲を基盤の目のように分割し、その1マス目を1分析点とする。マス目の大きさに合わせた電子線を照射し、発生する特性X線や二次電子、反射電子等の各種信号強度を定時間測定する。カラーマッピングでは、このマス目と大きさをそれぞれのピクセル(画素)、ピクセルサイズ(画素の大きさ)と呼び、ピクセルごとの測定時間をドゥエルタイムという。

カラーマップ分析にあたって設定すべき測定条件には、ピクセルサイズ、ピクセル数、測定時間、照射電流などがある。これらの条件は、どのような試料について、どのようなデータが欲しいか、つまり、1)電子線照射による試料の安定性 2)分析範囲 3)解像度 4)測定時間 5)分析感度(微小な濃度差の識別能力)を考慮して決定される^{[1])}。

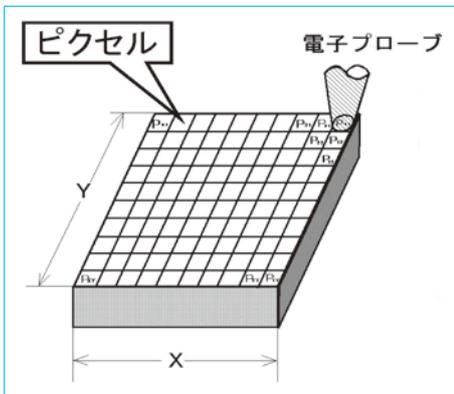


図1) カラーマップデータの測定法^{[1])}

1) ステージスキャンとビームスキャン

EPMAのカラーマップ収集にはステージスキャンとビームスキャンがある。おおよその分析範囲として、SEMの観察倍率が3000倍以下の場合にはステージスキャン、3000倍以上の場合にはビームスキャンを使用する事が一般的である。3000倍

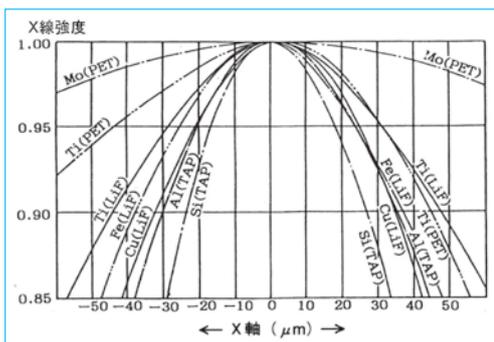


図2) 分光系の集光条件から外れることによるX線強度の低下

など、TAPの低角側で検出されるものは、特にX線強度の低下は顕著であり、 $\pm 20 \sim 30 \mu\text{m}$ 外れると、X線強度は1割ほど低下する。また、CuやFeなど、LIFで検出されるものも、 $\pm 30 \sim 40 \mu\text{m}$ 外れると、これも1割ほどX線強度は低下する。このように、元素と検出位置にもよるが、約 $\pm 20 \sim 40 \mu\text{m}$ ほど集光条件から外れると、X線強度は1割ほど低下する。

図3)はAl合金中のAl、Znについて、ビームスキャン(a)とステージスキャン(b)のマップ結果を比較したものである。

分析領域は200 μm 角(SEM観察倍率500倍に相当)である。

ビームスキャンで分析した結果、Al、Znの両方とも丸で囲んだ部分のX線強度が低下していることが分かる。この集光条件からのズレの影響は、前記した通り、測定元素と検出位置にもよるが、 $\times 2000$ 倍までは若干残るため、3000倍以下の場合にはステージスキャンで分析を行うことが一般的である。

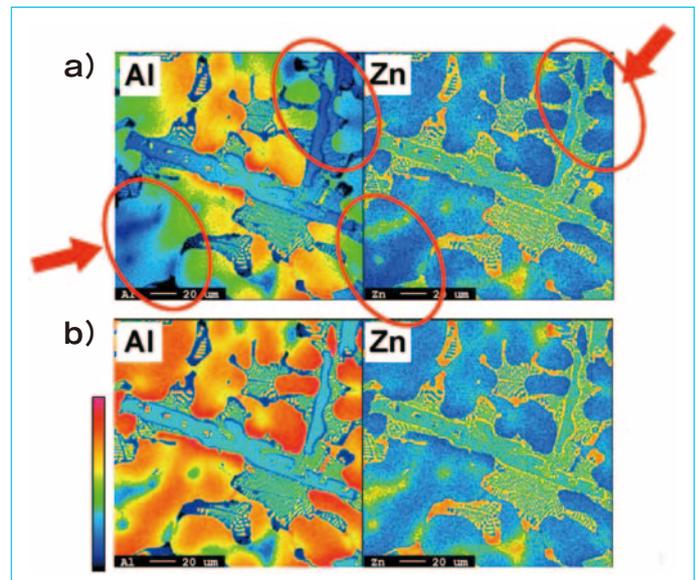


図3) SEM観察倍率 $\times 500$
a)ビームスキャン b)ステージスキャン

ステージスキャンは、電子線を静止させた状態(スポット)で、試料ステージを移動させ、各ピクセルのX線強度を測定する。試料上の分析範囲は、ピクセルサイズ \times ピクセル数で決定される。現在の装置では、ピクセルサイズは0.04 μm から0.02 μm 間隔で決定する事ができる。なお、このステージスキャンは広範囲でのマップ分析に使用されるため、試料の移動に伴って生じる試料の高さ位置(Z軸)のズレを補正するために、4点補正やガイドネット法などの方法が取り入れられている。

ビームスキャンは狭い範囲のマッピングに利用され、その分析範囲は倍率で決定される。試料を静止させ、電子線をスキャンさせて各ピクセルのX線強度を測定する。なお、現在の装置ではピクセル数は任意に決定することができる。

2) ピクセル数、照射電流と測定時間

カラーマップの測定時間は分析領域やピクセル数で異なるが、1マップ測定を1~3時間以内で終わることを目安に照射電流や測定時間を設定する事が一般的である。微量な濃度差をより明瞭に分析するためには、高いX線強度が必要である。高いX線強度、多くの信号量を得るためには測定時間を長くする、もしくは照射電流を多くすることが重要である。

マップの全測定時間はピクセル1点あたりのドゥエルタイムと測定点数の積なので、測定点数が多くなると1マップ測定にかかる時間が長くなる。一般的に、ステージスキャンでのピクセル数は図1)で示したX、Yそれぞれ200~400程度に設定する事が多く、これ以上のピクセル数にしても、データの質にそれほど大きな差は認められない。

図5)にピクセル数と測定時間の違いによるマップの分析結果を示す。ピクセル数が

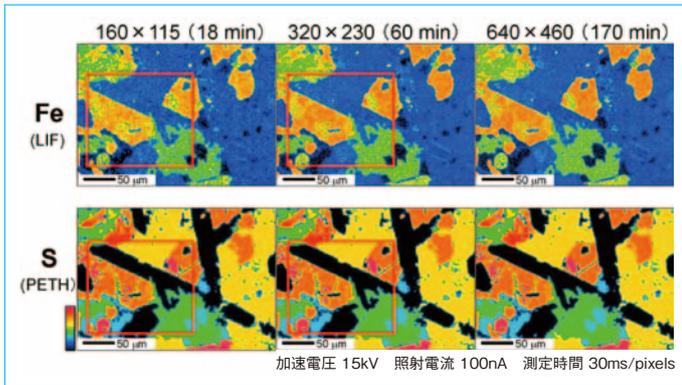


図5) ピクセル数と全測定時間の違いによるマップ分析結果

200以下であると、ピクセルサイズが大きくなり、荒いマップになるが、全測定時間は短い。一方、ピクセル数が400以上になると、ピクセルサイズが小さくなり、より詳細なマップとなるが、全測定時間が長くなる。また、ピクセル数400のマップと400以上のマップを比較しても、それほど大きな違いは認められない。よって、測定後のマップを拡大して解析する等の必要性がなければ、ピクセル数は200~400に抑え、1枚の測定時間を長くとも3時間以内に抑えるような条件が一般的である。

前述した通り、マップの測定時間はピクセルの総数とピクセル1点あたりの測定時間(ドwellタイム)によって決まる。カラーマップでは、ピクセル総数が多いため、むやみにドwellタイムを長く設定すると、総分析時間が大幅に長くなってしまふ。このため、マップ分析では照射電流を多めに設定し、その分測定時間を短めに設定することにより、比較的短時間で十分なX線強度のマップ結果を得ることができる。

各照射電流および測定時間にて測定したCrのマッピング結果を図4)に示す。この結果が示すように、測定時間を長くする、または照射電流を多くすると信号量は増え、微量な濃度差が明瞭になり、S/Nが改善されたことが分かる。一方、照射電流を十分あげることのできないような試料の分析の場合では、長い測定時間を設定することで、十分なX線強度が得られ、より僅かな濃度の差が分かる分析結果を得ることができる。

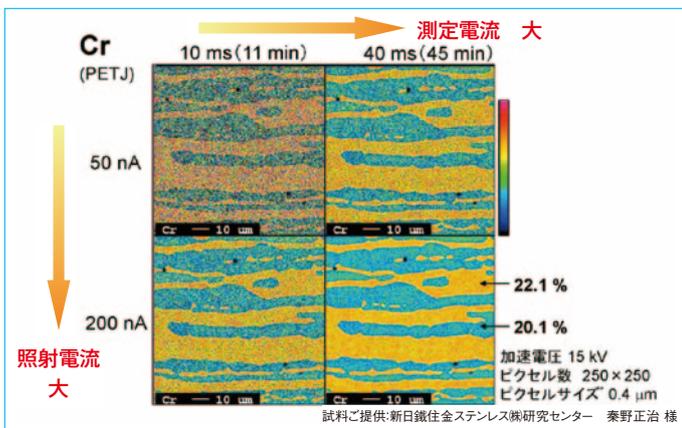


図4) 照射電流と測定時間の違いによるマップ分析結果

3) 照射電流とプローブ径

EPMA分析における空間分解能とは、分析領域、あるいは信号発生領域を指す。EPMA分析では、その値は入射電子線の条件と分析試料、ならびに分析元素によって変わってくる。つまり、空間分解能は主に加速電圧と分析試料の密度に依存する^[1]。一方、同じ加速電圧を使用するならば、高倍率のビームスキャンでのマップ分析では、電子プローブ径(最小プローブ径)が分析結果に大きく影響を与える。図6)に加速電圧10kVにおけるプローブ電流(照射電流)と最小プローブ径の関係を示す。この図より、照射電流が上がるにつれて、最小プローブ径が大きくなる事が分かる。特にWフィラメントでは、大電流(100nA)を使用すると、最小プローブ径は600~700nm近

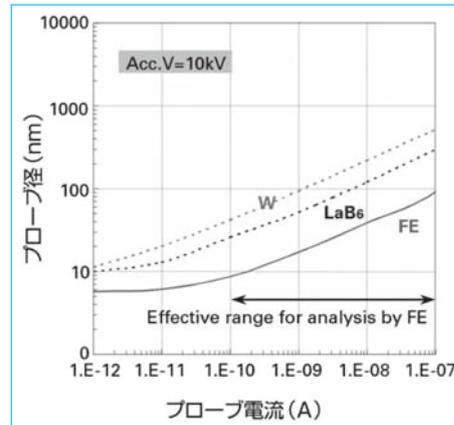


図6) プローブ電流(照射電流)とプローブ径(加速電圧10 kV)

く広がる事が分かる。

よって、高倍率のカラーマップでは、照射電流を下げ、プローブ径を小さくし、その分、測定時間を長く設定することによって、よりシャープなマップを得ることが一般的である。図7)は照射電流と測定時間の違いによるビームスキャンマップの結果である。

分析にはWフィラメントの電子銃を用いた。照射電流200nAでは、プローブ径が大きくなるため、Ta、Tiの分布がぼやけ、エッジ部分が明瞭では無いが、測定時間を20msと短く設定しても十分なX線強度が

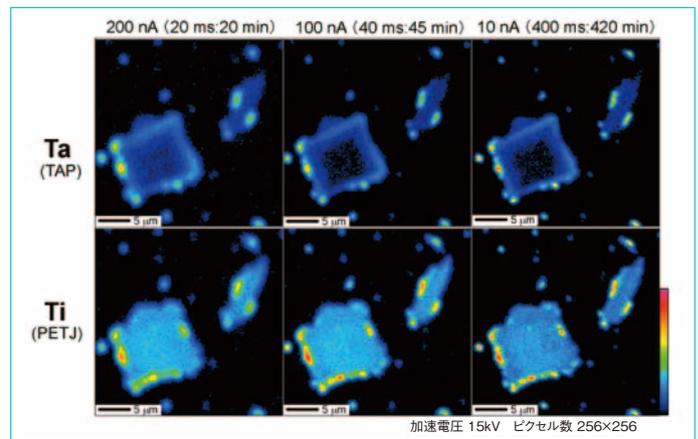


図7) 照射電流と測定時間の違いによるマップの変化

得られる。また、照射電流を100nA、測定時間を40msに設定すると、200nA、20msの条件と同様のX線強度を得られ、よりシャープな分布が得られるが、エッジ部分は明瞭ではない。一方、電流を10nAと少なく設定した際、前記条件と同様のX線強度を得ようとすると、測定時間を400msと長時間に設定しなければならないが、プローブ径が小さくなるので、よりシャープで明瞭なマップ結果を得る事ができる。

よって、よりシャープなマップ結果を得るためには、照射電流を下げ、プローブ径を小さくして分析を行う必要があるが、ショットキー型FE電子銃では、従来の熱電子放出型電子銃(特にWフィラメント)に比べて、照射電流を上げてても十分に小さなプローブ径であるため、大電流、短時間で明瞭な高倍率のマップ結果が得られる。

4) 試料の固定

ステージスキャンの場合、より良いマップ結果を得るためには、試料の固定が重要になる。試料の固定が悪いと、ステージスキャン時に試料が動いてしまい、正しい結果を得ることができない場合がある。試料スタブ(筒、受板)を使用して試料を固定する場合は、スタブが動かないように2枚使用して裏から固定する、もしくは金属製テープなどを使用して試料が動かないようにしっかりと試料ステージに固定する必要がある。

【次号に続きます】

参考文献

- [1] 日本表面科学学会編 1998年 電子プローブマイクロアナライザー
- [2] 坂元秀一 2003年 日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料
- [3] 坂元秀一 2004年 日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料

精密質量測定法は質量の小数点以下3桁の値まで正確に質量を計測する手法である。微量に検出できることや試料純度が悪くても目的成分が質量分離できるので、試料を燃焼して元素組成を求める元素分析に代わって多用されている。天然物や合成化合物の元素分析に重宝され、新規物質についての論文を投稿するさいは精密質量による元素分析の結果が求められる。ESIMS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry) は種々の化合物について分子量を示すスペクトルが得られ、分子組成の解析には都合のよい測定法である。ここでは精密質量から元素組成を評価する考え方について記す。

1. 有機化合物を構成する主要元素の質量

元素分析の観点から、化合物の構成元素の質量数のみならずその精密質量を覚えておく、元素組成を推測する上で役に立つ。表に有機化合物を構成する主要元素とモノアイソトピック質量*を示す。質量分析では分子組成から質量演算はこの質量を用いなければならない。表から、元素の質量の少数点以下の端数はHが0.0078と最も大きく、Nを境に原子番号が大きくなるに従い、元素の質量数からマイナス側にシフトしている。79Brの質量は78.9183、Iは126.9045とそれぞれ-0.0817、-0.0955とマイナス側へ大きくシフトしている。化合物の組成からその精密質量を評価すると、例えばアミノ酸のひとつであるロイシンの組成はC₆H₁₃NO₂、その質量は131.0946となる。油脂の成分であるトリオレインの組成C₅₇H₁₀₄O₆、質量は884.7833となり、質量の少数点以下の端数は+0.783と大きくなる。H数が130を超えるとその整数質量数から+1以上となる。また、Iを含む甲状腺ホルモンの成分であるチロキシンはC₁₅H₁₁I₄NO₄の組成で776.6867となり、整数質量数から-0.313とマイナス側にシフトする。分子量の大きさからH数は11個と非常に少なく、Iの存在がマイナス側にシフトする要因となっている。さらに難燃剤のデカブロモビフェニルC₁₂Br₁₀は933.1834と-0.817と大きくシフトする。このように、化合物の質量の小数点以下の端数部は水素数を反映していると考えることができ、スペクトル解析を進めると有用な情報となる。

*モノアイソトピック質量

各元素について天然同位体比が最大の同位体質量。表の元素の質量を指す。例えばCは12C(12.000)、Nは14N(14.0031)、Clは35Cl(34.9689)など。

原子番号	元素	記号	同位体	質量
1	水素	H	1H	1.0078
6	炭素	C	12C	12.0000
7	窒素	N	14N	14.0031
8	酸素	O	16O	15.9949
9	フッ素	F	19F	18.9984
11	ナトリウム	Na	23Na	22.9898
14	ケイ素	Si	28Si	27.9769
15	リン	P	31P	30.9738
16	硫黄	S	32S	31.9721
17	塩素	Cl	35Cl	34.9689
35	臭素	Br	79Br	78.9183
53	ヨウ素	I	127I	126.9045

2. 質量分解能

精密質量測定は質量分解能を高とした条件で測定する。夾雑成分や内部標準物質由来のピークを分離し、質量精度をあげるためである。例えば質量数28に注目すると空気成分の窒素(N₂)以外に一酸化炭素(CO)とエチレン(C₂H₄)の成分が存在する。空気中の一酸化炭素やエチレンを計測する時は多量に存在する窒素成分が妨害する。図-1に質量分解能(R)1000と3000の条件で測定したときのピーク28のプロファイルを示す。分解能1000の条件ではCOは不分離である。質量分離するにはRを2500以上にすることにより達成することができる。このようにRを高くすることによりCOが計測できるようになる。そのため高分解測定(High resolution mass spectrometry)と呼ばれる所以である。

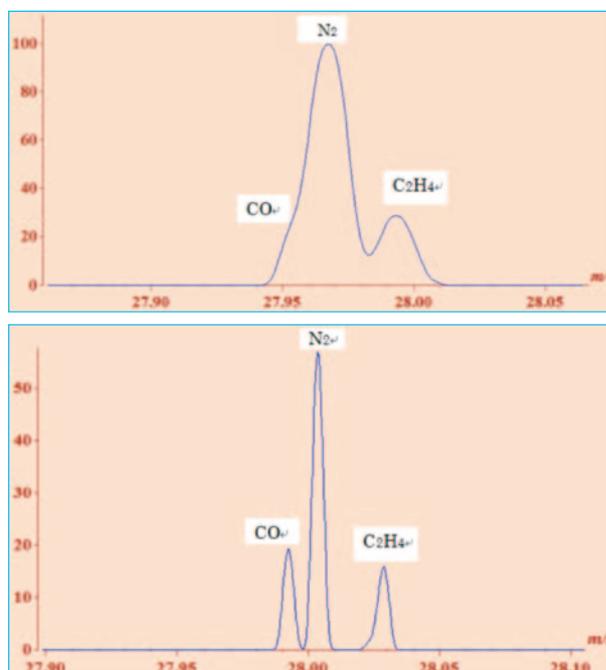


図-1 CO、N₂、C₂H₄成分のR=1000(上)と3000(下)の条件下でのプロファイル

CO、N₂、C₂H₄を分離する分解能Rは以下の式で求めることができ、これらの成分はR2500以上でそれぞれの成分を分離することができる。

$$R = M / \Delta M$$

Mは目的の質量数 それぞれの質量は27.9949、28.0061、28.0313である。
 ΔM は目的とする質量差分。Mは28、 $\Delta M = 28.0061 - 27.9949 = 0.0112$ となり
 COとN₂を質量分離する分解能は $R = 28 / 0.0112 = 2500$
 同様に空気中のエチレン(C₂H₄)を測定するには分解能1111の条件で分離する。
 $\Delta M = 28.0313 - 28.0061 = 0.0252$ $R = 28 / 0.0252 = 1111$

3. 測定手法

質量を計測するには、予め標準スペクトルの既知質量とその質量に相当する電場あるいは磁場の強度について対応付けを行う。この操作を、質量校正とかマスキリブレーションと呼んでいる。質量校正には外部質量校正(External mass calibration)と内部質量校正(Internal mass calibration)がある。既知質量を与える標準物質を質量校正物質と呼ぶ。

外部質量校正は予め質量校正を行い、その校正結果に基づいて質量を計測する。整数質量の精度で計測するには十分で問題はないが、精密質量測定を行うには、時間の経過とともに質量精度が低下し適していない。正確な質量を得るためにはその都度、質量を補正する。内部質量校正は、質量校正物質と試料を混合して測定する。随時、標準物質のピーク位置から質量校正を行ない、質量ずれを補正するので正確な質量を求めることができる。

LC/MSにより精密質量測定を行う時はUV検出器の後にインジェクタを介して、質量校正物質を導入し質量ずれを補正し、正確な質量を計測している。質量校正物質はポリエチレングリコールやYOKUDELNAの標準液を用いている(ANALYTICAL NEWS 90参照)。

4. 精密質量から構成元素の確認

合成物、薬物代謝物や天然物の構成元素の確認のために、精密質量測定が要求される。予めNMRなどの情報から分子組成は推定されているので、その化学組成の一致を確認する作業である。分析結果報告書には分子量を示すスペクトルとその精密質量測定結果を記載している。図-2はメタノール条件下でフロー注入測定を行い、レセルピン(C₃₃H₄₀N₂O₉)のESIスペクトルである。精密質量は夾雑物として存在するジオクチルフタル酸エステルのナトリウム付加イオン(C₂₄H₃₈O₄Na)413.2668の質

量で補正した。レセルピンの(M+H)として計算すると理論質量は609.2812であり、実測値は609.2781で、3.1muの精度で一致している。

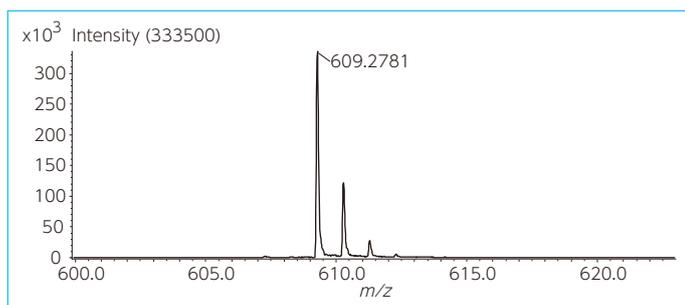


図-2 レセルピンのESIスペクトル

計測された質量Mxから以下の式により、組成演算条件として誤差、二重結合数、構成元素のウインドウ幅に基づいて組成式が計算される。元素をC、H、N、Oに限定すると組成式はCaHbNcOdとなる。

a:炭素数 b:水素数 c:窒素数 d:酸素数

$$Mx = 12a + 1.0078b + 14.0031c + 15.9949d \cdots (1)$$

例えば、誤差 ≤ 10 mu、二重結合数 ≤ 20 以下、元素の数を限定した条件で精密質量609.2781から元素組成を求めると以下ようになる。報告書にはスペクトルとこの組成演算結果を記載している。

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
609.27806	1224772.00	609.28120	-3.14	12C33 1H41 14N2 16O9	14.5

5. 炭化水素の精密質量

炭化水素は構成元素がCとHに限定されており、精密質量から元素組成(水素数)を求めることができる。C:12.0000、H:1.0078の質量であるので、質量の少数点以下の端数は水素数を示すことになる。石油中のパラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族炭化水素の分析では精密質量まで計測することにより、それらの成分の組成は決定できる。

一例として精密質量からの解析手法を示す。スクワレンのESIスペクトルを例にすると、(M+H)として411に出現し、その精密質量は411.399の値が得られたとする。その端数0.399を水素の端数0.0078で除すると51.1と計算される。その結果、水素数は51の成分と評価できる。(M+H)411は水素数51であるので、 $(411-51)/12=30$ の計算結果からC₃₀H₅₁の組成が導かれる。実際に精密質量から組成を求めると計算された結果は以下のようになり、手計算した組成と一致する。

Observed m/z	Err[ppm / mmu]	U.S.	Composition
1 411.3990	-0.2 / -0.1	5.5	C ₃₀ H ₅₁

それぞれの項目Observed(実測値)、Err[ppm / mmu](誤差)は計算された組成の質量からのずれ(ppmとmmu)、U.S.(二重結合数)、Composition(組成式)を示している。組成演算は実測値から、誤差、二重結合数、組成のウインドウ幅を決めて演算している。411は(M+H)としてC₃₀H₅₁の組成で0.1mmuあるいは0.2ppmの精度で一致している。

6. 不飽和度

不飽和度は二重結合数を示す。不飽和度(二重結合数)の計算は次式から求められる。組成式の元素の種類をn、各元素の原子価をVi、各元素の原子個数をAiとする。

$$\left\{ 2 + \sum_{i=1}^n (V_i - 2) \times A_i \right\} / 2$$

飽和の炭化水素はゼロ、二重結合は1、環構造は1、ベンゼン環4、三重結合2となる。組成演算結果には不飽和度を記し、化学構造を類推できる情報となる。

C₃₀H₅₁であれば 原子価は炭素4、水素1である。よって計算すると $(2+60-51)/2=5.5$ の値となる。(M+H)として計算しているのでMの二重結合数は6となる。

7. 未知試料の精密質量から構成元素の評価

目的の試料が未知であれば精密質量から組成式を評価することは難しいところがある。(1)式から組成式を求めるが、分子量が大きく、また元素組成が多くなると、組成式の可能性は増えるからである。以下の考えで、可能性のある組成を求めている。

- 目的の質量の端数を水素の端数0.0078で除する。
水素数の大小は二重結合数の度合を示すことになる。
- 目的の分子質量数を14で除する。14はCH₂とNの質量数に相当する。Oの質量数は16であるが、簡易的に14と同じ値で考えると、14で除した値はC、N、Oを合わせた数に近似できる。
- スペクトルの同位体強度比に注目する。

上述したレセルピン(図-2)の実測値609.2781に当てはめてみる。まず、目的の精密質量の端数を水素の端数で除すると水素数36に相当する値である。次に質量数608を14で除すると43の値となる。

その同位体ピークに注目するとClやBr元素は持っていないことが判明する。SiやSの存在も疑わしい。そのためC ≤ 100 、H ≤ 200 、N、O ≤ 10 、不飽和度 ≤ 20 、質量差(誤差) ≤ 10 muの条件で精密質量609.2708の値から組成を演算すると以下ようになる。15通りの多くの可能性が出力されている。水素数は手計算した36に近い値となっている。C、N、Oの総和も計算した値43に近い数である。

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
609.27806	1237136.00	609.27852	-0.46	12C29 1H37 14N8 16O7	15.5
		609.27986	-1.80	12C31 1H39 14N5 16O8	15.0
		609.27584	2.22	12C26 1H39 14N7 16O10	11.0
		609.28120	-3.14	12C32 1H35 14N9 16O4	20.0
		609.28120	-3.14	12C33 1H41 14N2 16O9	14.5
		609.27450	3.57	12C24 1H37 14N10 16O9	11.5
		609.28254	-4.48	12C34 1H37 14N6 16O5	19.5
		609.27265	5.41	12C37 1H39 14N 16O7	19.0
		609.28388	-5.82	12C36 1H39 14N3 16O6	19.0
		609.27131	6.75	12C35 1H37 14N4 16O6	19.5
		609.28523	-7.16	12C38 1H41 16O7	18.5
		609.26997	8.09	12C34 1H41 16O10	14.5
		609.26997	8.10	12C33 1H35 14N7 16O5	20.0
		609.28707	-9.01	12C25 1H39 14N9 16O9	11.0
		609.26863	9.43	12C32 1H39 14N3 16O9	15.0

次にどのように絞り込むかがカギとなる。ひとつは(M+H)であるので不飽和数は5の端数を与える。そうすると7通りの可能性に絞られる。

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
609.27806	1237136.00	609.27852	-0.46	12C29 1H37 14N8 16O7	15.5
		609.28120	-3.14	12C33 1H41 14N2 16O9	14.5
		609.27450	3.57	12C24 1H37 14N10 16O9	11.5
		609.28254	-4.48	12C34 1H37 14N6 16O5	19.5
		609.27131	6.75	12C35 1H37 14N4 16O6	19.5
		609.28523	-7.16	12C38 1H41 16O7	18.5
		609.26997	8.09	12C34 1H41 16O10	14.5

さらに、可能性を絞り込むために、609と610の同位体強度比に注目して強度を求めると、610/609は36.2%の値であった。炭素数を計算すると33個であり、炭素33に限定するとC₃₃H₄₁N₂O₉の組成のみに絞られる。炭素数の誤差を1個分とすると、この組成に加えてC₃₄H₃₇N₆O₅、C₃₄H₄₁O₁₀の組成が候補にあがる。さらなる解析を進めることになるが、そのひとつとして分子組成からNISTライブラリー検索やWEB上では日本化学辞書を利用している。ヒットすることもあり便利なツールである。

・NIST質量スペクトルデータベース

・日本化学辞書 http://nikkajiweb.jst.go.jp/nikkaji_web/pages/top.html

以上、ESIスペクトルを例にして精密質量からの元素分析の考え方について記した。スペクトル解析のヒントになればよい。

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)フィールド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 透過電子顕微鏡入門	半日	TEMの基礎知識	19			
	② 1010TEM標準	2日	TEMの基礎知識と操作技術				
	③ 1400標準	2日	基本操作技術の習得	15~16	19~20	10~11	
	④ 2100F標準	3日	基本操作講習	20~22	9~11	14~16	11~13
TEM 応用	① 生物試料固定包埋	1日	生物試料の固定包埋法と実習	12	16	7	
	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	13~14	17~18	8~9	
SEM 基本	① 走査電子顕微鏡入門	半日	SEMの基本原理・操作実習				
	② FE-SEM標準	3日	FE-SEMの原理と操作技術を習得		11~13	16~18	
	③ W-SEM標準	3日	JSM-6510/6610 SEM基本操作	13~15	9~11	1~3	6~8
	④ LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作			4	
	⑤ EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	29~30	19~20	28~29	28~29
	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	26~27	
EPMA 基本	① EPMA短期	1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	20~23		1~4	26~29
	③ 定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	26~27		7~8	
	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	28~29		9~10	

・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	5月	6月	7月	8月
初級	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理	8			
	構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習	9			
Ver4 基本	定量NMRビギナーズ <small>New</small>	半日	定量NMRの基礎知識の整理		12		
	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)		3~4		
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)		5		
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			1~2	
Ver4 応用	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				
	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		25		
Ver4&Ver5 基本	NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点		18		
	TOCSY (1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点				
	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作	29~30			
Ver5 基本	qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作		13		
	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)	21~22		8~9	
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)	23		10	
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			3~4	
Ver5 応用	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				
	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点				
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		20		
	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		25~26 (WSC)		
	Q1500GC基本 <small>New</small>	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作				
	S3000基本 <small>New</small>	2日	MALDI-TOFMSの概要理解とJMS-S3000の基本操作 (Spiralモード、Linearモード)の修得			10~11	
	HS Strap (Q1050GC)	1日	ヘッドスペースStrapの基本操作とQ1050GCを用いた測定法の習得		27 (WSC)		22
MS 応用	HS Strap (Q1500GC) <small>New</small>	1日	ヘッドスペースStrapの基本操作とQ1500GCを用いた測定法の習得				
	S3000応用 (TOF-TOF測定) <small>New</small>	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得			11	

- 初級各コースは座学のための講習で操作実習は行いません。装置に依存しないので、どなたでもご参加いただけます。
- 初級以外のNMRコースは、ECA (Ⅲ) / ECX (Ⅲ) / 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。
- 西日本ソリューションセンターでの開催は、日程にWSCと記載してあります。

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)フィールド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 03-6262-3575

ホームページ | <https://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。

JEOL SOLUTIONS NEWS

2014年4月発行 No. 099

編集発行/日本電子(株)フィールド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
 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

フィールド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>