

# SOLUTIONS NEWS

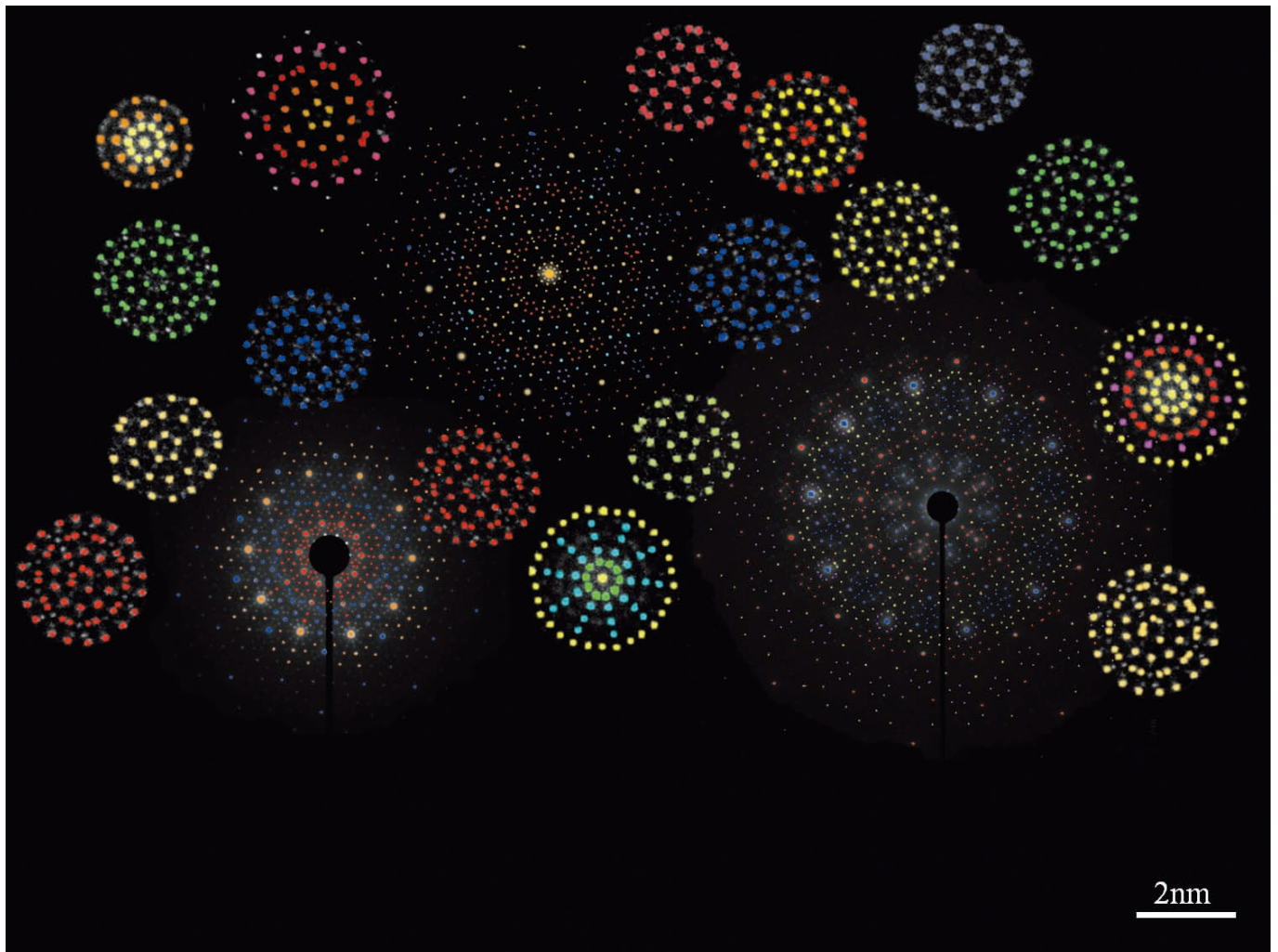
No. 100

■トピックス ■ JEOL INFORMATION ■新製品紹介 原子分解能電子顕微鏡 JEM-ARM300F

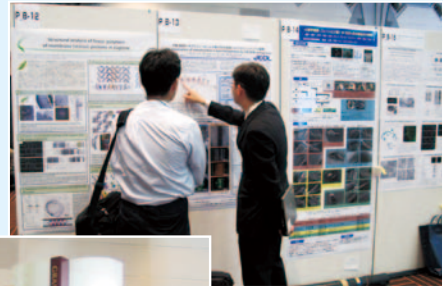
■アプリケーションノート GCMSを使用した水道規制農薬の一斉分析に関する検討

■技術情報 EPMA分析の留意点 一面分析における留意点-(2)

EDSと質量分析 有機化合物の元素分析の観点からEDSを評価する- ■講習会スケジュール



# 日本顕微鏡学会 第70回記念学術講演会 出展のご報告



日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会が5月11日(日)～13日(火)の3日間幕張メッセ国際会議場にて開催されました。合わせて市民公開講座が5月10日(土)東京大学・伊藤国際学術研究センターで行われ、卓上走査電子顕微鏡JCM-6000による理科支援授業を行い、中学生から一般の方まで約400名にご参加頂きました。

今回、原子分解能電子顕微鏡 JEM-ARM300F (GRAND ARM)の正式発表を行いました。企業展示会場では実寸大のJEM-ARM300F模型を展示することで、会場内の注目を集めることができました。

また高分子学会連携冠ワークショップの一環として、浜松医科大学 針山先生が開発したナノスーツのデモンストレーションも展示会場にて行いました。卓上走査電子顕微鏡JCM-6000及び走査電子顕微鏡JSM-IT300を使用し、生きたハエの幼虫を観察しました。多くの見学者が見守る中、実際に動くサン

ブルを観察し、大きな反響を得ることができました。

弊社主催ランチョンセミナーでは11日(日)「イオンビームを用いた試料作製」・「TEM用高感度EDSシステムの紹介」、13日(火)「新型FE-SEM JSM-7800F Primeの紹介」・「原子分解能電子顕微鏡JEM-ARM300F (GRAND ARM)」をアプリケーション及び新製品を中心にした講演を行いました。両日とも満席状態でした。

また冠ワークショップでは光学顕微鏡・走査電子顕微鏡連携システム「miXcroscopy」を講演し、活発な質疑応答が行われました。

風戸研究奨励会受賞講演会では招待講演を2題、受賞記念講演2題を実施しました。

会期中は大勢の学会参加者にお越しいただき、誠にありがとうございました。

次回は2015年5月13日(水)～15日(金)国立京都国際会館アネックスホールにて開催が予定されています。

## 表紙: 準結晶の花火 Fireworks of quasicrystal

【日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会  
写真コンクール最優秀賞受賞作品】

小さな花火は高分解能STEM-HAADF像であり、重い元素のみを色付けしました。近づいてみるとコントラストが薄い比較的軽い元素も写っています。大きな花火は電子回折パターンに色付けしました。夜空に浮かぶ幾何学的模様と、ナノの世界が作り出す準結晶の美しい幾何学的模様のコラボレーションをお楽しみください。

### 撮影条件

撮影試料:準結晶

観察装置:ARM-200F (TEM/STEM)

## 日本電子の新コーポレートシンボル

日本電子は、戦後間もない1949年に科学技術の発展に貢献する会社を目指し、電子顕微鏡の開発・製造会社として設立されました。

その後、分析機器・医用機器・半導体機器などにも事業を拡大し、グローバルに展開する販売・サービスのネットワークを通じ、世界的なハイエンド機器メーカーとしてお客様より高い評価をいただいております。

2014年5月、おかげさまで創立65周年を迎えることとなりました。

このたび、さらなる発展を期し、新しいコーポレートシンボルを導入することになりました。

シンボルには、創業時からの企業理念である「創造と開発」を基に、世界に向けてダイナミックに発信し続けようとする私共の思いが込められております。



### 新コーポレートシンボル

- 造形モチーフ：世界に広がる JEOL の「J」
- 動的イメージ：2つのダイナミックな「J」ストローク = 企業理念の「創造」と「開発」
- 中心を成す円：グローバル（地球）を表現
- カラーリング：深みのあるブルー&輝くエメラルドグリーン = 地球の恵みとエコへの挑戦  
「それらがダイナミックに融合し、展開し発展していく様相をシンボライズ」

## 2014 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「2014 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。

### 2014 JEOLユーザーズミーティング開催予定

開催地	名称	開催日	会場
東京	2014 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング	10/9(木)~10(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
大阪	2014 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング	10/17(金)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
東京	2014分析機器・MSユーザーズミーティング	12/3(水)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
東京	2014分析機器・NMRユーザーズミーティング	12/4(木)・5(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール
大阪	2014分析機器・NMRユーザーズミーティング	12/11(木)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
大阪	2014分析機器・MSユーザーズミーティング	12/12(金)	千里ライフサイエンスセンター ライフホール
東京	2014TEM(透過電子顕微鏡)ユーザーズミーティング	12/12(金)	東京大学武田先端知ビル 武田ホール

\*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。

## セミナー開催のご案内

### 生物系TEM試料作製ワークショップ

と き：2014年8月11日(月)~15日(金)<5日間>および  
2014年8月18日(月)~22日(金)<5日間>

ところ：日本電子株式会社 本社・開発館

対象者：生物系電子顕微鏡(TEM)試料作製をこれから  
はじめられる方

講師：日本電子(株)フィールドソリューション事業部  
テクニカルサポート本部 R&Dビジネスサポート部員

定員：各6名 参加費：¥43,200円(税込)

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  
テクニカルサポート本部 担当:森本(もりもと)  
TEL:042-542-5501

### SEM/EDSセミナー(東京会場)

と き：2014年8月25日(月)・26日(火)

ところ：連合会館 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)フィールドソリューション事業部  
テクニカルサポート本部 R&Dビジネスサポート部員

定員：各60名 参加費：¥10,800円(税込)

### SEM/EDSセミナー(仙台会場)

と き：2014年9月10日(水)

ところ：TKP仙台カンファレンスセンター(JR仙台駅西口より徒歩3分または市営地下鉄南北線仙台駅徒歩5分)

講師：日本電子(株)フィールドソリューション事業部  
テクニカルサポート本部 R&Dビジネスサポート部員

定員：30名 参加費：¥10,800円(税込)

### SEM/EDSセミナー(大阪会場)

と き：2014年9月19日(金)

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12分)

講師：日本電子(株)フィールドソリューション事業部  
テクニカルサポート本部 R&Dビジネスサポート部員

定員：100名 参加費：¥10,800円(税込)

### SEM/EDSセミナー(福岡会場)

と き：2014年9月24日(水)

ところ：福岡朝日ビル 地下1階 会議室(JR博多駅<博多口>前)

講師：日本電子(株)フィールドソリューション事業部  
テクニカルサポート本部 R&Dビジネスサポート部員

定員：30名 参加費：¥10,800円(税込)

### 第17回実践マスマスプロトメトリーセミナー

と き：2014年10月6日(月)~7日(火)の2日間

ところ：科学技術館 会議室(6階)  
(地下鉄東西線 竹橋下車徒歩7分)

講師：高山 光男先生(横浜市立大学)

定員：50名 参加費：¥49,680円(税込)

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  
フィールドソリューションサービス本部 ソリューションビジネス部  
担当：山本(やまもと)まで  
TEL：042-526-5095 FAX：042-526-5099

ホームページ(<http://www.jeol.co.jp>)にて、  
セミナー日程を掲載いたします。

\*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。

TEM

新製品

原子分解能電子顕微鏡 JEM-ARM300F

材料開発において、透過電子顕微鏡(TEM)は、微細構造を評価する手段として、古くから必要不可欠なツールとなっています。しかし、先端材料の開発では、材料合成プロセスの精密化が進み、材料の微細構造がナノレベル・原子レベルで設計されるようになり、今までより高い分解能での観察や分析が必要になってきました。

こうしたニーズに応えるために、JEOLでは、分解能の限界を破るべく球面収差補正装置を搭載した電子顕微鏡の開発に取り組んできました。

その結果、2009年に球面収差補正装置を搭載した最高加速電圧200 kVの原子分解能分析電子顕微鏡JEM-ARM200Fを開発し、商用電子顕微鏡として80 pmの分解能(走査透過像:STEM像)を実現しました。JEM-ARM200Fは、原子分解能を達成するために、随所に高安定化技術を取り入れており、すでに全世界に100台以上が

出荷され、原子レベルでの観察や分析を身近なものにしました。一方、収差補正装置の普及に伴い、市場のニーズは、単なる分解能の向上だけではなく、分析感度の向上、その場観察(in-situ)、加速電圧の柔軟性、収差補正の操作性など、多岐に及んできています。

そこで、JEOLでは、自社開発の収差補正装置を組み込んだ最高加速電圧300 kVの原子分解能電子顕微鏡JEM-ARM300F(愛称: GRAND ARM)をJEM-ARM200Fの上位機種として開発しました。JEM-ARM300Fは、十二極子を採用した自社製補正装置の搭載により、分解能を63 pmまで向上することに成功しました。(STEM像分解能)

また、お客様のニーズに応じて、高分解能観察を重視した超高分解能構成と高感度分析やその場観察を重視した構成を選択できます。

## 超高分解能像観察

自社製収差補正装置の採用により走査透過像(STEM像)において63 pm(加速電圧300 kV)を実現(照射系球面収差補正装置搭載時)しました。

### 1.高輝度・低エネルギー分散の特長を有する高性能冷陰極電界放出電子銃を搭載

新規設計の高性能冷陰極電界放出電子銃を標準構成。色収差が低減された高輝度の電子ビームにより高分解能で観察・分析ができます。

### 2.幅広い加速電圧設定

加速電圧300kVと80kVが標準構成。オプションにて、お客様のご要望に応じた加速電圧に対応します。

### 3.本体とインテグレーションされた収差補正装置

自社開発した球面収差補正装置を結像系(TEM収差補正装置)および照射系(STEM球面収差補正装置)に搭載可能です。

### 4.収差補正制御システム

自社開発のJEOL COSMO(JEOL Corrector System Module)システムにより収差補正装置の自動調整を実現しました。

### 5.用途に応じた二種類の対物レンズポールピース

2種類の対物レンズポールピースを開発。お客様の幅広いニーズに応えます。

### 6.ドライ試料予備排気と高真空を実現した真空排気系

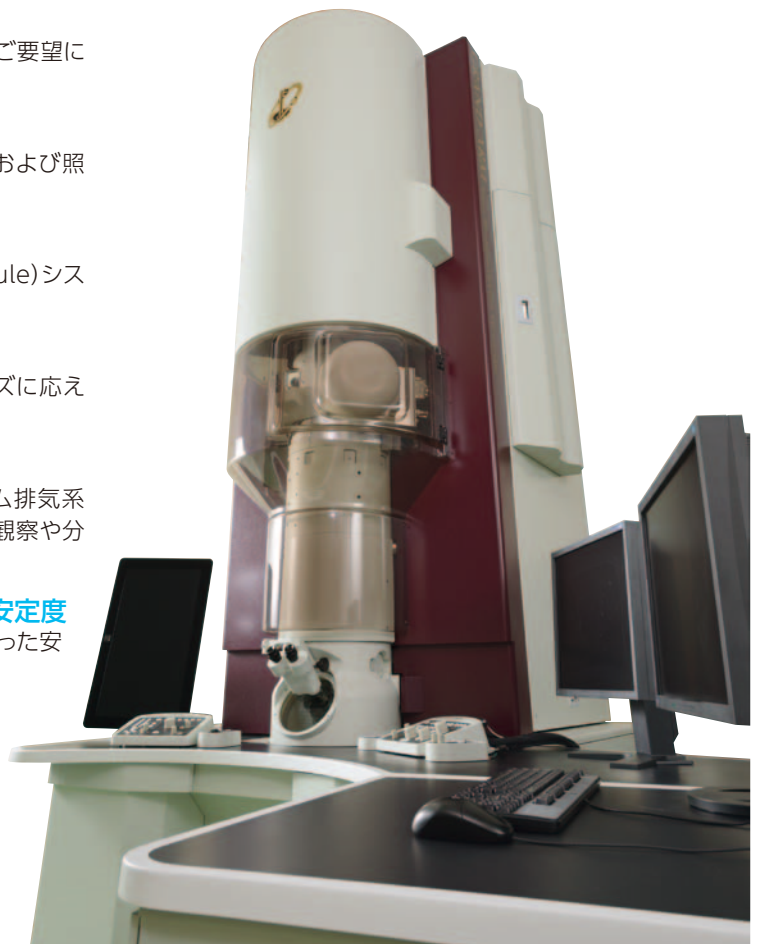
予備排気系に標準でターボ分子ポンプを装備するとともにカラム排気系を強化することで高いレベルの真空を実現し、原子レベルでの像観察や分析において汚染や損傷を最小化しました。

### 7.高安定な鏡筒・架台、安定化試料ステージ、高い電氣的安定度

330mmの鏡筒直径で機械的剛性を高め、JEM-ARM200Fで培った安定化技術を基に機械的・電氣的安定性、耐環境性を強化しました。

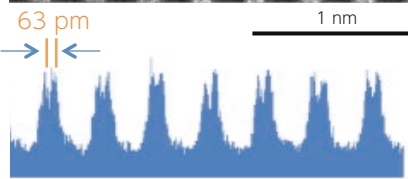
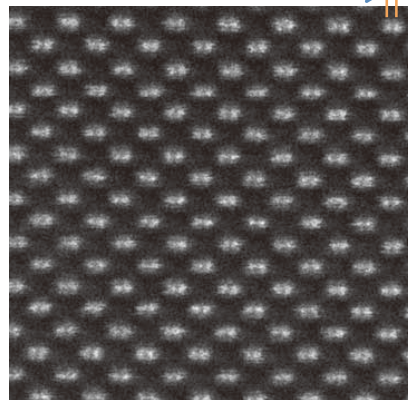
### 8.広範な信号検出装置群

大口径100mm<sup>2</sup>までのEDS(エネルギー分散型X線分光器)やEELS(電子エネルギー損失分光器)の装着に加え、反射電子検出器など、最大4種類のSTEM観察検出器が装着可能です。環状高角度散乱暗視野像、環状低角度散乱暗視野像、環状型明視野像、明視野像の同時観察が可能です。

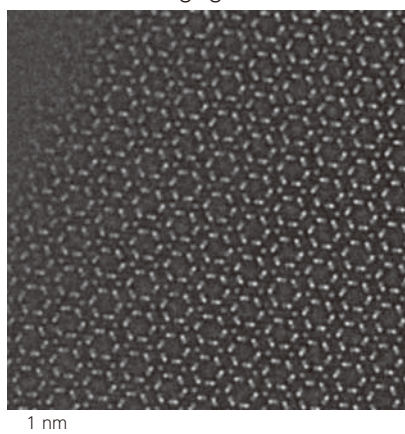


### 300 kV STEM Imaging (GaN[211])

暗視野像 Ga-Ga原子カラム

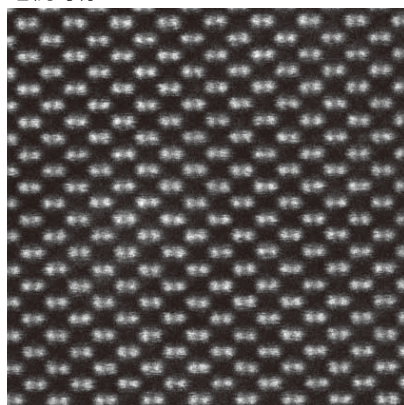


### 300 kV TEM Imaging (窒化珪素 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

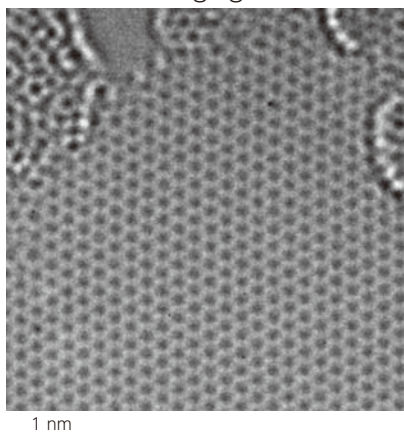


### 80 kV STEM Imaging (Si [110])

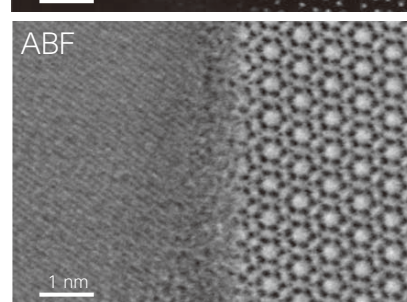
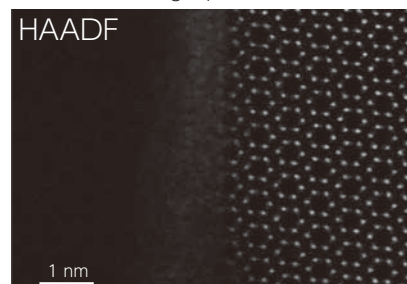
暗視野像



### 80 kV TEM Imaging (グラフェン)



### 300 kV STEM Imaging 窒化珪素( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 結晶粒界



環状暗視野観察 (HAADF) / 環状明視野観察 (ABF)  
同時STEM像取得

## 主な仕様

標準加速電圧	300kV/80kV	
バージョン	超高分解能構成	高分解能分析構成
STEM分解能(300 kV) STEMコレクター搭載時	0.063 nm	0.082 nm
TEM分解能 (300 kV) TEMコレクター 搭載時	格子分解能 0.05 nm 非線形情報限界 0.06 nm 線形情報限界 0.09 nm	格子分解能 0.06 nm 非線形情報限界 0.08 nm 線形情報限界 0.12 nm

## 設置室(単位[mm])

床面積	7,000(幅)× 8,000(奥行)
天井高	(STEM/TEM)ダブルコレクター構成 クレーンフック位置 3,600(高さ)以上 *仕様により異なります。
搬入口	1,300(幅)× 2,000(高さ) *TEMコレクターを搭載した場合は 高さが2,200以上になります。

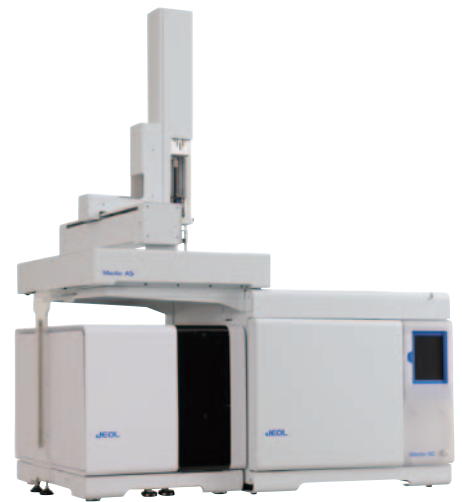
### はじめに

2013年4月より、水道水質基準水質管理目標設定項目の内容及び試験方法が一部改正され、農薬類の検査方法として別添方法5の2が新たに追加された。その結果、従来法と併せて100成分を超える農薬類が、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析の対象となっている。今回、対象となる農薬類のうち134成分について一斉分析を行い、検量線の直線性と連続測定時の再現性について確認したので報告する。

### 実験

**サンプル調製:**標準溶液は、農薬混合標準液47、59、68(関東化学株式会社)をジクロロメタンで希釈し、濃度が5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ となるように調製した。内部標準物質は、内部標準物質混合原液3(関東化学株式会社)を使用し、濃度が200 $\mu\text{g/L}$ となるように各標準溶液に添加した。また、各標準液にはマトリックス効果を抑制するためPEG300を250ng/ $\mu\text{L}$ となるように添加した。

**測定条件:**ガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子株式会社、JMS-Q1500GC)の条件をTable.1に示した。SIMの取り込み条件についてはFig.1に示した。SIMの取り込み条件は、JMS-Q1500GCの機能であるPeak Dependent SIM(pd-SIM)を使用して設定した。pd-SIMは、各成分のピークに最適なSIM取り込み条件を自動生成する機能であり、今回はピークの保持時間に対して前後30秒の時間範囲をデータ取得するように設定した。



JMS-Q1500GC装置外観

Table.1 ガスクロマトグラフ質量分析計の条件

カラム	ZB-5MS 長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu\text{m}$
オープン	70 $^{\circ}\text{C}$ (1.5min) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 180 $^{\circ}\text{C}$ (0min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (5min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (1min)
カラム流量	1mL/min
注入口温度	250 $^{\circ}\text{C}$
注入方法	パルスドスプリットレス

パルス圧力	200kPa
注入量	2 $\mu\text{L}$
インターフェース温度	280 $^{\circ}\text{C}$
イオン化室温度	230 $^{\circ}\text{C}$
測定モード	SIM

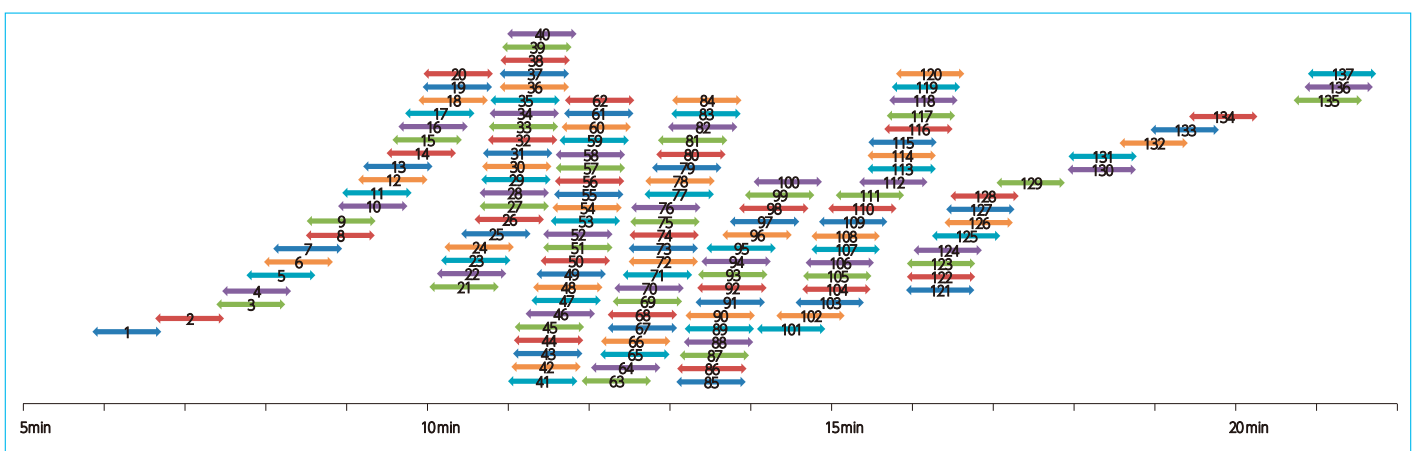


Fig.1 SIMの取り込み条件(各番号に対応する農薬の名称はTable.2を参照)

### 結果と考察

**PEG添加の効果:**PEGを添加しない場合、アセタミプリドおよびチアクロプリドの2成分は、ピーク形状が悪く、10 $\mu\text{g/L}$ 以下の検出が困難であったが、PEGを添加した場合、両成分ともピーク形状が改善し、5 $\mu\text{g/L}$ の検出も可能であった。また、PEGを添加する場合、農薬類とのピーク干渉が懸念されたが、今回の検討では、顕著な影響を受けた成分は、メチルダ임ロンのみであった。なお、メチルダ임ロンは、PEGのピークの影響を受けているものの、5 $\mu\text{g/L}$ の検出は可能であった(Fig.2)。



#### バックグラウンドの結果に及ぼす影響

EPMAのカラーマップでは、通常、特性X線のピーク位置に分光器を固定して強度を計数する。そのため、得られるマップデータはバックグラウンド強度(連続X線など)を含んだものとなる。バックグラウンド強度は試料の平均原子番号をはじめとして分析点の様々な要素の影響を受ける。一般的にWDSはP/B比が高いため、バックグラウンド強度がマップ分析結果に与える影響は比較的少ない<sup>[2]</sup>。

しかし、分析元素が微量元素の場合やX線エネルギーが低い軽元素などは、P/B比が低くなり、相対的にバックグラウンド強度の影響が大きくなる。このような場合、正確な元素の分布を得るには、バックグラウンド強度を差し引いた正味のX線強度のマップデータが必要となる。

図1)に、鉱物試料のMg、S、As、Pbのカラーマップ結果を示す。Mgのマップ結果をみると、一部に存在しているのではなく、全体的に、異なるそれぞれの相にもMgが分布しているように見える。そこで、Mgの分布を調べるため、図1)の①~④部分について、Mg K $\alpha$ のスペクトルを測定した。

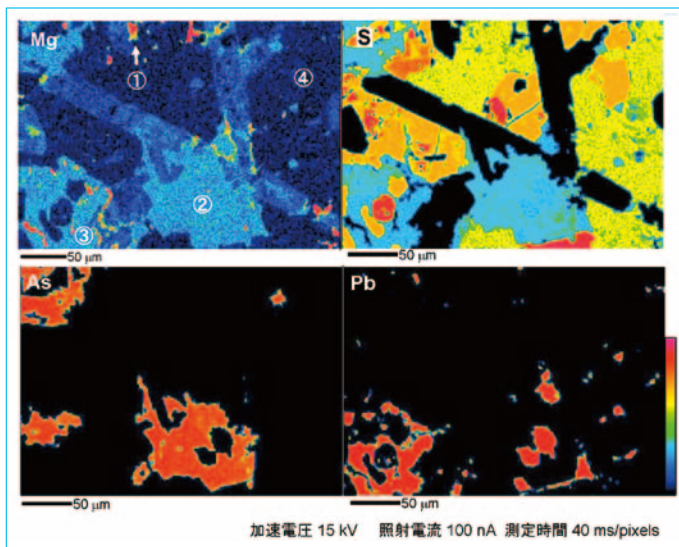


図1) 鉱物試料のMg、S、As、Pbのカラーマップ結果

①~④は定性分析箇所を示す

結果を図2)に示す。この結果より、番号①の部分では、Mg K $\alpha$ が検出されているが、②、③の部分はMgのピーク位置のバックグラウンド強度が高い事が分かる。それぞれ、②の部分にはAs、③の部分にはPbが存在しており、それらの存在していない④の部分のX線強度と比較すると、矢印で示すMgのピーク位置での強度が2倍程度であることが分かる。よって、Mgが存在したように見えたのは、バックグラウンドの影響によるものであることが分かった。

一般にバックグラウンド強度は、試料の平均原子番号が高くなるに従って増加するが多い。そのため、平均原子番号の高いAsやPbの存在する場所でバックグラウンドが増加し、あたかもMgがそれらの箇所が存在するように見えたと考えられる。

よって正しいMgの分布を得るためには、バックグラウンドの影響を取り除く必要がある。そこで、Mgのバックグラウンドのマップを測定し、マップ演算機能により、Mgのピーク位置のマップからバックグラウンドのマップを差し引くことで、正味のMgのマップを得た(図3)。この結果、Mgは全体的に分布しているのではなく、一部に局在して分布するという、正しい結果を得ることができた。なお、現在の装置ではカラーマップのソフトウェアにバックグラウンド測定機能が備わっており、事前にバックグラウンド測定を選択しておけば、測定後に正味X線マップを表示する事ができる。

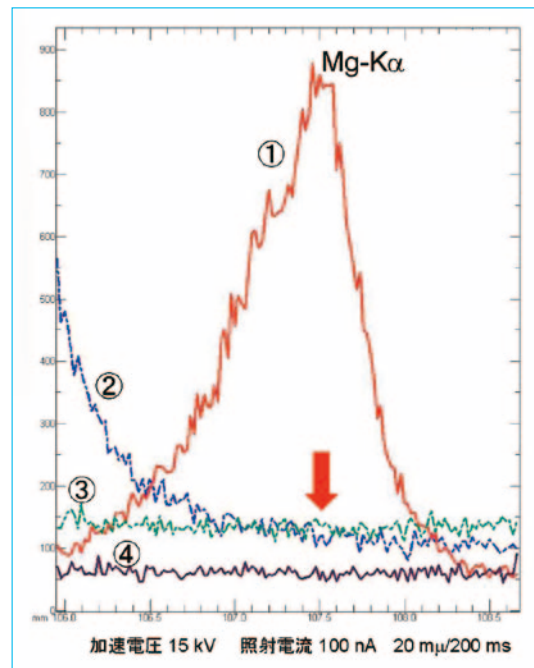


図2) 各位置でのMg K $\alpha$ のスペクトル

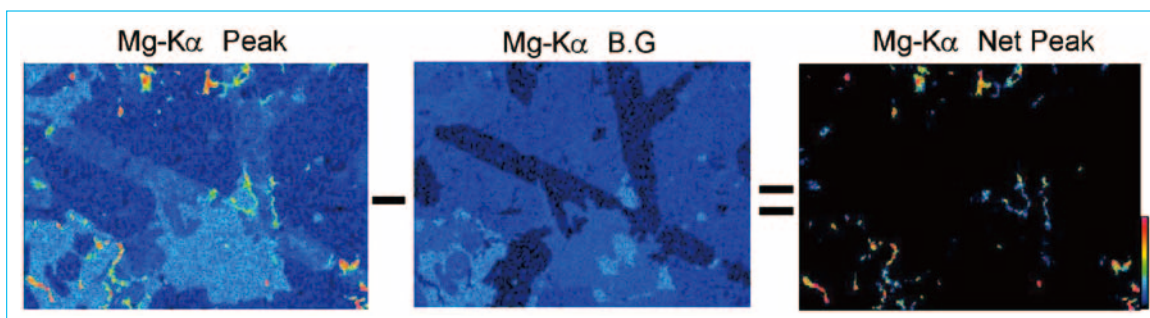


図3) マップ演算機能にてバックグラウンドを差し引いたMgの正味X線マップ



### 他元素X線の結果に及ぼす影響

EPMAで測定対象とする試料には、様々な元素が含まれる事も多く、各元素は(元素によっては)複数の特性X線を発生させる。また、EPMAでは、一次の特性X線以外にも、それらの高次線も計測される。このため、分析試料では目的とする元素の特性X線に他元素のX線が近接・重畳する場合がある。この他、元素X線による妨害は様々な組み合わせがあり、また目的元素と妨害する他元素の量的関係によっても、影響の度合いは変化する<sup>[3]</sup>。このため、マップ測定前に実際の分析試料を定性分析してチェックし、妨害を受ける場合は対応することが望ましい。

図4)は鉱物の反射電子組成像とNa、Znのカラーマップである。組成像で明るい灰色部分にはZn(ZnS)が多く分布しており、Naは右側の黒い粒子で高いX線強度を示すが、全体的にZnと分布が同じという結果となっている。Na K $\alpha$ とZn L  $\beta_1$ は近接するため、特にZnが多くNaが少ない場合、Znの影響を受けることがある。この場合も、Znが存在する個所にNaも存在している結果となっているのは、本来の分布ではなく、Znの影響が大きいと考えられる。

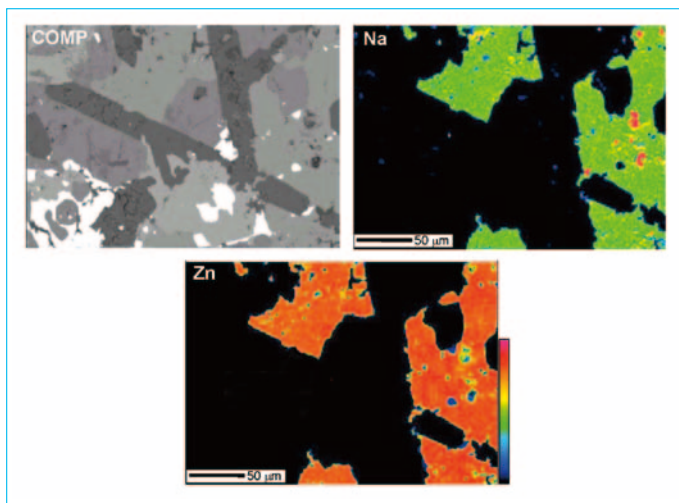


図4) 鉱物の反射電子組成像、Na、Znのカラーマップ結果

図5)に、標準試料のZnSのZn L線のスペクトルと分析試料のNa K $\alpha$ とZn L線のスペクトルを示す。分析試料ではNa K $\alpha$ がZn L  $\beta_1$ のすそ部分に重なっており、Naの量を考えると、NaマップはZnに影響を受けている可能性がある。ここで、Na K $\alpha$ はTAPのみで分光可能であり、またK $\alpha$ 以外のX線ではK  $\beta$ 線があるが強度が弱すぎるため使用できない。よって、Na K $\alpha$ とZn L  $\beta_1$ の重なりを回避には数学的処理(干渉補正)を行なう必要がある。干渉補正とは、標準試料等で測定したX線の強度比を利用し、分析試料のX線の重なり分を差し引く方法である。

図6)は、マップ演算機能を使用してNaマップに干渉補正を行った結果である。演算で求められたNaマップより、NaはZnS相には存在せず、黒い粒子のみに分布している事が分かった。

### 結語

以上、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た。カラーマップ分析では各種解析を行うのに十分なX線強度を得ることが最も重要であるため、試料や目的に応じ、最も適した照射電流や測定時間などの分析条件を設定する事が望ましい。また、カラーマップ分析では、一見明瞭な分布が表示されるため、その真偽についての検証がおろそかになりがちである。P/B比の高い元素ならば問題は無いが、P/B比の低い微量元素や低エネルギーの軽元素など、特に複合材料などのマップ領域内で平均原子番号が大きく変化する場合はバックグラウンドの影響等、検証が必要である。さらにX線の重なりについても注意が必要であり、マップ測定前の定性分析と確認が重要である。カラーマップ分析は元素組成分析や材料解析等、非常に幅広い領域で有効な分析法である。誤りのない有用な結果を得るために、いくつかの注意点を考慮し、分析前の確認を行なう事が望ましい。

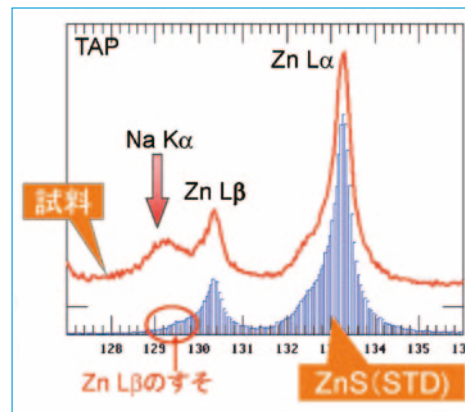


図5) Na K $\alpha$ と Zn L $\beta$ の干渉

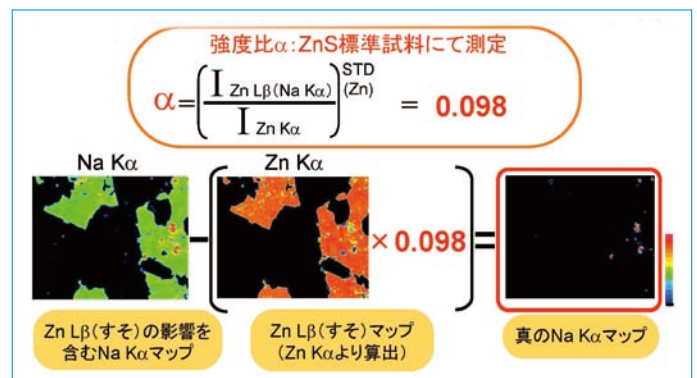


図6) マップ演算機能を使用して干渉補正を行ったNaマップ

### 参考文献

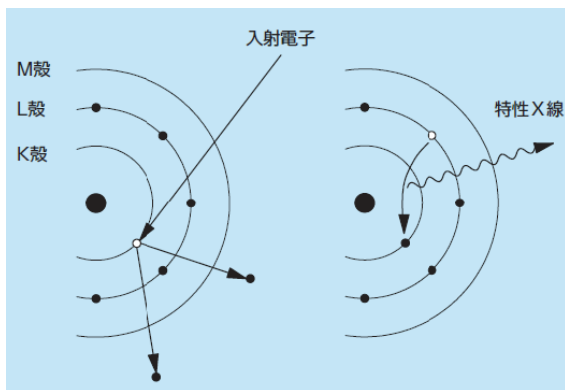
- [1] 日本表面科学学会編 1998年 電子プローブマイクロアナライザー
- [2] 坂元秀一 2003年 日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料
- [3] 坂元秀一 2004年 日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料

有機化合物の元素分析に蛍光エックス線分析を利用すると、金属元素や塩素、臭素、リンなどの元素の存在を知るには有効な手法であり、質量分析と併用すると元素分析がより完璧になることを紹介した(1)、2)、3)。

蛍光エックス線分析に注目した理由は元素分析の点でその情報が質量分析と共有できること、何よりのメリットは非破壊分析であり試料にダメージを与えず、さらに前処理は不要で測定時間は数分と短時間で済むからである。未知試料を分析するとき是一次スクリーニングとして活用している。しかし、使用している装置はNa~Uの広範囲の元素分析に適するが、C、Oなどの軽元素は検出できない。そこで、有機化合物の元素分析の観点からEDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)を搭載した走査電子顕微鏡に注目し、これを使用して得られた元素情報を基に質量分析で解析した。EDSは蛍光エックス線分析とともに有機化合物の元素分析に非常に有用なツールになることを確認した。

### EDSの原理

EDSは蛍光エックス線分析と類似した手法である。励起源としてエックス線の代わりに電子線を照射すると内殻の電子が放出され、空位となった軌道を外殻の電子が遷移し、特性エックス線が放出される。そのエックス線を検出することにより、そのエネルギーと強度から元素と濃度を調べる手法である。市販の電子顕微鏡には搭載され、ミクロ領域の形態を観察しながら、元素分析を行うことができる。原子番号B~Uの元素を分析することができる。参考までにEDSと並んでWDS(Wave Length Dispersive X-ray Spectrometry)と呼ばれるX線分光器がある。EDSと比較すると感度と分解能に優れる。電子線マイクロアナライザ(EPMA:Electron Probe Micro Analyzer)に搭載され、元素分析に利用されている。詳細は弊社ホームページを参照(4)、5)。



### 実験

装置は弊社の走査電子顕微鏡JSM-6610LAを使用した。この装置は倍率30万以上の性能を有し、操作性に優れ、細菌などの生体試料の観察や材料の断面解析に多用されている。質量分析計はJMS-T100LP液体クロマトグラフ飛行時間質量分析計を使用した。試料は身近にある調味料とグラニュー糖を選択した。試料コーティングなどの特別な前処理を行うことなくそのままステージに乗せ、形状を観察しながらEDSスペクトルを得た。

ESI測定では試料を100ppmの水溶液に調整してフロー注入の条件で測定し、精密質量から元素組成を評価した。

### 1. 調味料の分析

調味料の主成分はグルタミン酸ナトリウム(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Na MW169)である。以下の化学構造を有する。

電子顕微鏡で観察すると、写真に示すように大きさ1mm×0.2mmほどの長方形の形状であった。写真の四角(003)の位置に電子ビームを照射しEDSスペクトルを得た。そのスペクトルを図-1に示す。

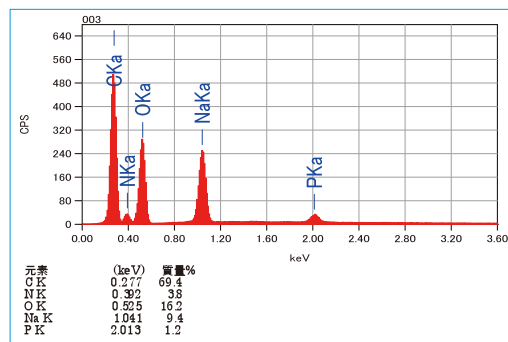
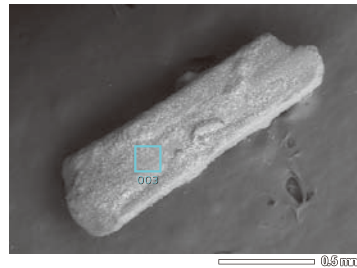
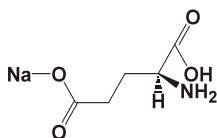


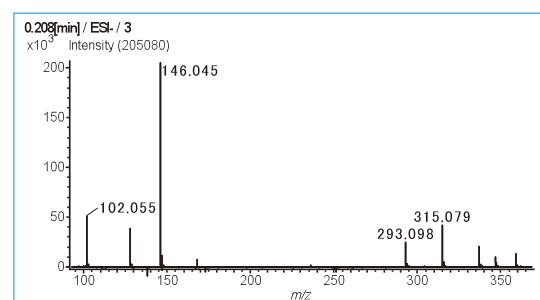
図-1 調味料のEDSスペクトル

スペクトルの横軸は元素に特有なエックス線スペクトルのエネルギー(keV)、縦軸はX線強度を示しCPS(count per second)で表示している。各元素の定量値は質量%で示した。Hを除いて、主成分のグルタミン酸ナトリウムの構成元素C、N、O、Naに相当する元素を確認することができた。スペクトルの元素記号に記したKaは特性エックス線の種類を指す。例えばCKaはCのK殻の電子線が励起され飛び出し、上の準位の電子から遷移し、その時に発生するエックス線である。元素に特有なスペクトルを与えるので相当するスペクトルから元素が特定できる。そのスペクトル強度は原子番号が大きくなるほど強くなる。元素の質量%の値は、ZAF法により補正して計算し、質量%として元素濃度を示した。C、N、O、Naの質量%の値はそれぞれ69.4%、3.8%、16.2%、9.4%であった。EDSの元素分析結果からグルタミン酸ナトリウムの化学組成C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Naの水素を除いて、「構成元素組成が評価できるのでは」と期待し分子組成から計算すると、C35.5%、N8.3%、O37.9%、Na13.6%であり、残念ながら計算値と一致しなかった。それでも、目的とした元素情報が得られ、十分な情報を与えた。Pの存在についてはCやNaに比べて原子番号が大きいのに関わらず、そのスペクトル強度は低く不純物であると考え、質量分析で評価した。

### ■調味料の負イオンESIスペクトル

100ppmの水溶液としてフロー注入を行い、負イオンESIスペクトルを得た。移動相はギ酸/メタノール=1/1、流量0.2ml/minの条件である。

そのスペクトルと元素分析結果を図-2に示す。分子量関連ピークを与え、それぞれのピークを精密質量から帰属すると146.045はNa<sup>+</sup>が脱離したピーク、102.055、128.035は146.045からCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが脱離したフラグメントイオンに相当し、化学構造を反映している。293.098と315.079はグルタミン酸ナトリウムの2量体イオンに対してNa<sup>+</sup>の脱離と付加イオンに相当している。



# Electrometry(EDS)と質量分析

## 評価する

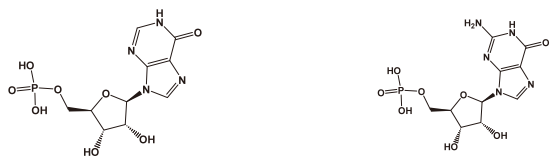
質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
102.05514	148566.50	102.05550	-0.36	12C4 1H8 14N 16O2	1.5
128.03470	113495.75	128.03477	-0.06	12C5 1H6 14N 16O3	3.5
146.04479	654603.10	146.04533	-0.54	12C5 1H8 14N 16O4	2.5

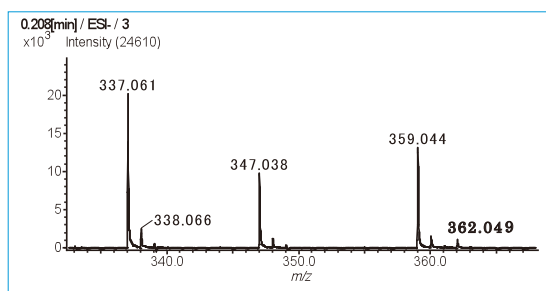
質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
293.09760	121830.37	293.09849	-0.89	12C10 1H7 14N2 16O8	3.5
315.07955	155100.39	315.08043	-0.88	12C10 1H6 14N2 23Na 16O8	3.5
337.06114	79876.63	337.06238	-1.24	12C10 1H5 14N2 23Na2 16O8	3.5
359.04400	34688.83	359.04432	-0.33	12C10 1H4 14N2 23Na3 16O8	3.5

図-2 調味料の負イオンESIスペクトルと主要ピークの元素分析結果

さらに、2量体イオンのところを拡大してスペクトルを精査した。そのスペクトルを図-3に示す。337.061と359.044は22u差であり、グルタミン酸ナトリウムの2量体イオンである。347.038と362.049のピークは15u質量差であり、グルタミン酸ナトリウムのスペクトルに一致せず不純物と考えた。EDS結果からPを含むと考え、その精密質量から解析したところイノシン酸(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P MW:348.047)とグアニル酸(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>P MW:363.058)の(M-H)に相当していることが判明した。さらに、その精密質量から元素組成解析を行うと、その成分の分子組成に一致した。それらの化学構造を下記に示す。結果としてEDSでPが検出され、質量分析ではPの形態を説明することができた。



イノシン酸(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P MW348) グアニル酸(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>P MW363)



質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
347.03774	37314.52	347.03927	-1.54	12C10 1H12 14N4 16O8 31P	8.5
362.04906	3592.04	362.05017	-1.11	12C10 1H13 14N5 16O8 31P	8.5

図-3 イノシン酸分子付近の拡大スペクトルと347と362の元素分析結果

## 2. グラニュー糖の分析

グラニュー糖は白色の結晶を呈し、化学組成は(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> MW:342)であり、水酸基11個を有し、熱分解しやすい物質である。

電子顕微鏡で観察すると写真に示すように0.5mmほどの正方形の形状を呈している。写真の001の四角の部位に電子線を照射すると、図-4に示すようなスペクトルを得た。解析すると、その元素組成を反映したCとOのピークを与えた。Nや他の元素は検出されず、非常に純粋な成分であった。

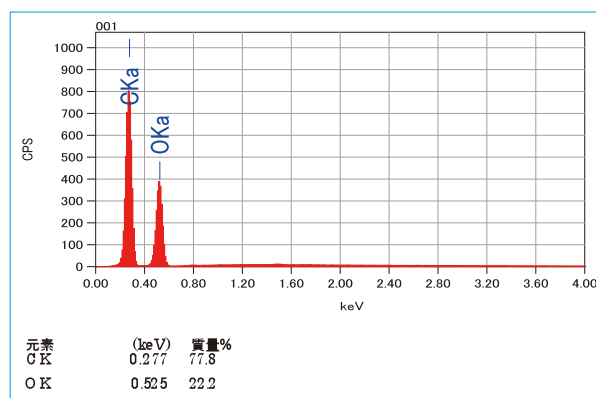
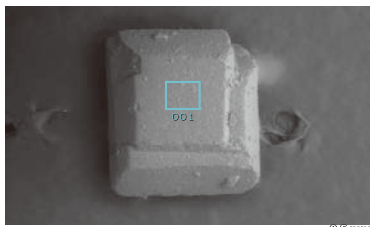
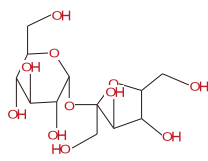
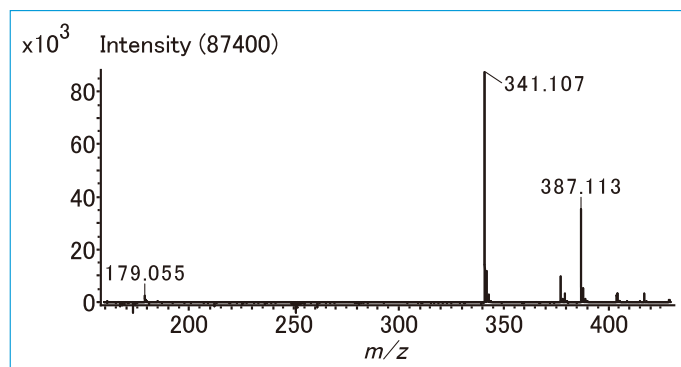


図-4 グラニュー糖のEDSスペクトル

## ■ グラニュー糖の負イオンESIスペクトル

調味料と同じ条件下で測定し、分子量関連ピークの精密質量を得た。その結果を図-5に示す。個々のピークを帰属すると341.107は(M-H)を示している。その組成は(M-H)として1muの精度で一致した。スペクトルの387.113は糖分子にギ酸が付加したスペクトルである。移動相にギ酸を使用しており、それがスペクトルに影響を与えている。



質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
341.107E7	310787.63	341.10839	-1.01	12C12 1H21 16O11	2.5
387.112E3	131326.74	387.11386	-1.34	12C13 1H23 16O13	2.5

図-5 グラニュー糖の負イオンESIスペクトルと341と387の元素分析結果

## おわりに

有機化合物の構造解析のためにEDSを搭載した走査電子顕微鏡を利用した。調味料とグラニュー糖の結晶構造を観察し、そのEDSスペクトルは構成する元素を反映したスペクトルを与えた。

また調味料のEDSスペクトルから検出されたPの存在を負イオンESIスペクトルからイノシン酸とグアニル酸の成分を特定することができた。EDSは窒素や酸素元素の有無の判定に有効である。さらには、質量分析では判定が難しい軽元素のFの存在も評価できると考える。有機化合物の元素分析の観点からEDSは質量分析と併用すると非常に有効なツールであり、蛍光エックス線分析とともに活用できる。

## 参考資料

- 1) [http://www.jeol.co.jp/applications/analytical\\_news/file/ana-81.pdf](http://www.jeol.co.jp/applications/analytical_news/file/ana-81.pdf)
- 2) [http://www.jeol.co.jp/applications/analytical\\_news/file/ana-83.pdf](http://www.jeol.co.jp/applications/analytical_news/file/ana-83.pdf)
- 3) [http://www.jeol.co.jp/applications/analytical\\_news/file/ana-86.pdf](http://www.jeol.co.jp/applications/analytical_news/file/ana-86.pdf)
- 4) [http://www.jeol.co.jp/words/semterms/a-z\\_12.pdf](http://www.jeol.co.jp/words/semterms/a-z_12.pdf)
- 5) <http://www.jeol.co.jp/science/epma.html>

# 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	8月	9月	10月	11月
TEM	① 透過電子顕微鏡入門	半日	TEMの基礎知識				
	② 1010TEM標準	2日	TEMの基礎知識と操作技術	25~26			
	③ 1400標準	2日	基本操作技術の習得		4~5	9~10	13~14
	④ 2100F標準	3日	基本操作講習		1~3	1~3	5~7
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		1	6	10
	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		2~3	7~8	11~12
SEM	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		2~4		12~14
	③ W-SEM標準	3日	SEMの基本知識・基本操作	6~8	2~4	7~9	5~7
	④ LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作		5		8
	⑤ EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	28~29	29~30	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	26~27		28~29	25~26
EPMA	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	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		1~2		4~5
	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		3~4		6~7

・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。

### 〈西日本ソリューションセンター開催の定期講習会〉

装置	コース	期間	主な内容	8月	9月	10月	11月
SEM	① W-SEM標準	2日	SEMの基本知識・基本操作	19~20			
	② EDS分析標準	1日	JED-2300EDS基本操作	22			

場所 | 日本電子(株)西日本ソリューションセンター  
 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号  
 ニッセイ新大阪南口ビル1階  
 TEL:06-6305-0121 FAX:06-6305-0105

### ●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	8月	9月	10月	11月
初級	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理			2	
	構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習			3	
	定量NMRビギナーズ	半日	定量NMRの基礎知識の整理			16	
Ver4	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C)	20~21		29~30	
	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)	22		31	
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作				26~27
Ver4	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点	26			
	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				
	NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点			22	
Ver4&Ver5	TOCSY (1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点		12		
	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作		25~26		
	qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作			17	
Ver5	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 ( <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C)		17~18		11~12
	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)		19		13
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作				19~20
Ver5	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点	28			
	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点				21
Ver5	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				
	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			20~21
	基本	Q1500GC基本 <small>New</small>	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作	25~26		
	基本	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	17~18		
MS	応用	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	22		
	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			
	応用	S3000応用(TOF-TOF測定) <small>New</small>	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得	19		

- 初級各コースは座学み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(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。
- 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。

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

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  
 開催場所:日本電子(株)・昭島製作所



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**

2014年7月発行 No. 100

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: 03-6262-3577

## 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

〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル13F TEL(03)6262-3560 FAX(03)6262-3577

支店:東京(03)6262-3580・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)526-5098・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>