

SOLUTIONS NEWS

No. 101

- トピックス ■ JEOL INFORMATION ■ インタビュー 超高分解能電子顕微鏡が加速させる材料科学
- 新製品紹介 ・YOKOGUSHI戦略と新製品紹介 ・新型NMR装置 NMR spectrometer ZETA
- 技術情報 負イオンESIスペクトルを読む ■ 講習会スケジュール



「JASIS 2014」出展のご報告



「JASIS 2014」は2014年9月3日(水)～5日(金)の3日間、幕張メッセ国際展示場で、分析機器・科学機器におけるアジア最大級の展示会として、「未来発見」(Discover the Future.)をキャッチフレーズに開催されました。JASIS 2014はホール4～8までの5ホールを使用し、出展社総数466社、出展小間数1,399小間、そして入場者数23,794名、新技術説明会聴講者数13,921名となる『分析機器と技術』の集まる盛況なイベントとなりました。

JEOLグループでは先端技術開発のための「Solutions for Innovation」をテーマに、原子分解能分析電子顕微鏡JEM-ARM300Fと核磁気共鳴装置JNM-ECZシリーズを両翼に、最先端分析機器の新製品を中心に展示紹介させていただきました。

また、ブース中心にはJEOLが掲げる《YOKOGUSHI》を製品群とコラボレーションした食品分析ソリューション(味・におい・栄養成分分析)、電池・エネルギー分析ソリューション(断面・表面・化学状態分析)、非暴露環境下分析ソリューションをご紹介いたしました。

ブース内デモでは、浜松医科大学 針山孝彦教授による「ナノスーツ」(プラズマを照射することで、高真空下でも生物内部に含まれる気体や液体が奪われることを防ぐナノ重合膜が形成されます)を走査電子顕微鏡で実際に観察しながら紹介いたしました。また、

質量分析ではDART(Direct Analysis in Real Time)アンビエントイオン源を用いた前処理なしの迅速分析や光イオン化法についてご紹介いたしました。また、NMR、ESRの展示では各装置を用いた様々な課題を解決するトータルソリューションをご提案し、ブース内では世界最高クラスの感度を実現した次世代最新NMR分光計“NMR spectrometer ZETA”や液体窒素温度の極低温プローブなどを実機展示し、ご紹介いたしました。

弊社は本年5月に創立65周年を迎え、新しいコーポレートシンボルを導入し、更なる発展を期すと同時に、創業からの企業理念「創造と開発」を基に、過去から現在までのJEOL理科学機器製品の歴史を顧みる展示をブースに設けました。多くの来場者の方々が、今ご使用されている機器の変遷に興味を示されていました。

これからもグローバルに展開する販売、サービスネットワークを通じ、世界のハイエンド機器メーカーとして邁進するJEOLを築き続けます。

「JASIS 2014」JEOLブースに多数のご来場をいただきましたことに心より感謝申し上げます。弊社新技術説明会も大変多くのお客様にご聴講いただきましたことに併せて厚くお礼申し上げます。JASIS 2015は2015年9月2日(水)～4日(金)・幕張メッセ国際展示場での開催予定です。ご来場をお待ち致しております。

表紙：私の親知らず [My wisdom tooth]

抜歯した私の親知らずの断面について、面分析、相分析を行いました。

EPMAのステージスキャンにより、歯全面の分析をしたところ、エナメル質、象牙質、過去に治療した跡の他、新たに虫歯となった近傍にも相が見えてきました。

撮影条件

撮影対象: 歯(親知らず断面) 撮影装置: JXA-8230
加速電圧: 15 kV 照射電流: 50nA

走査型電子顕微鏡JSM-2が「分析機器・科学機器遺産」に認定

日本電子株式会社が1967年に発売した走査型電子顕微鏡JSM-2に対し、一般社団法人日本分析機器工業会と一般社団法人日本科学機器協会より、「分析機器・科学機器遺産」として認定を受けました。



「分析機器・科学機器遺産」の認定制度は、歴史に残る分析技術／分析機器及び科学機器関連の遺産を適切に保存し、文化的遺産として次世代に継承していくことを目的に行われており、一般社団法人日本分析機器工業会と一般社団法人日本科学機器協会が選定し、認定しています。

JSM-2は、1966年に国産機として初めて商品化された走査型電子顕微鏡(SEM) JSM-1の後継機として1967年に発売しました。複雑な形状を観察するために、試料を自由に傾斜・回転できるゴニオメーター型試料ステージを世界に先駆けて開発、採用し、SEMが様々な研究分野で使用されるようになる基となった装置です。

元素分析装置(EDS)がアメリカで開発され、それを取り付けることにより高倍率で試料を観察しながら、非破壊で微小領域の元素分析ができるようになると、さらに走査型電子顕微鏡の市場が拡大しました。その中でJSM-2は、上記の特徴を持った競争力のある装置として国内外に販路を広げました。

9月3日(水)、JASIS2014(旧分析展／科学機器展)において、分析機器・科学機器遺産認定証授与式が行われ、認定証が授与されました。



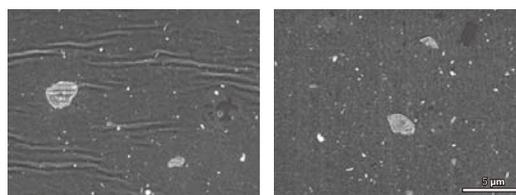
クロスセクションポリッシャ(CP)に新モード搭載

SEM用断面試料作製装置クロスセクションポリッシャ(CP)に、新モードを搭載しています。間欠加工モードと仕上げ加工モードを組み込みました。間欠加工モードはより発生する熱を抑えることができます。また、仕上げ加工モードは高加速電圧の高速加工と低加速電圧の仕上げ加工を組み合わせることで短時間で非結晶層の薄い高品質な断面が得られます。



間欠加工の効果(試料:タイヤゴム)

間欠加工モードの利用により、アーティファクト抑えた断面が作製できます。

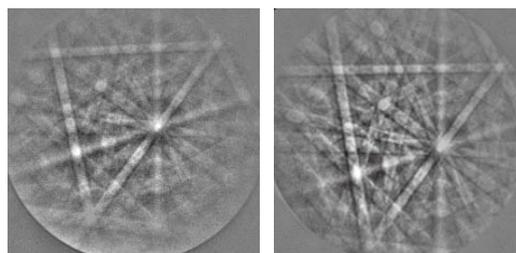


間欠加工なし

間欠加工あり

仕上げ加工の効果(試料:ポリシリコン)

仕上げ加工モードの利用により、極表面のダメージ層を低減させ、鮮明なチャネルリングコントラストが得られます。



仕上げ加工なし

仕上げ加工あり

「2014 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング」開催

2014年「EPMA・表面分析ユーザーズミーティング」は東京会場で2日間、大阪会場で1日開催され、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。

今回は実際に装置をお使いのユーザーの講演が多く、いろいろな分野の解析やアプリケーションを多く聴ける機会となりました。最先端の講演から分析のノウハウまで、実践で役立つ内容が豊富なミーティングとなりました。また、海外ユーザーからの講演もあり、グローバルなEPMAおよび表面分析に関するユーザーズミーティングとなりました。

その他、ポスター発表や製品展示では最新情報が聴けるコーナーとなりました。



東京会場

【弊社演題名】

- フェーズマップメーカーによる亜鉛めっき腐食部の相解析
- EPMA 分析の留意点 ～ 定量分析について ～
- 冷却破断装置(SFD)を用いたAES 分析とコンタミネーションを防ぐ試料の取り扱い
- ドラッグ&ドロップでかんたんレポート作成 ～新データ処理システムの紹介～
- EPMA/SEM 軟X線分光法によるK、L、M、N線(Li～U)のマイクロビームアナリシス
- XPS を用いたガラスの解析における見落としがちな注意点



大阪会場



東京大学大学院工学系研究科総合研究機構教授
ナノ工学研究センター長
幾原 雄一

粒界を探る

金属やセラミックスなどの工業材料は、小さな結晶の粒が大量に集まった多結晶体の構造をなしている。その結晶と結晶が接しているところは粒界と呼ばれ、材料の性質に決定的な役割を果たしているとして、近年大いに注目を集めている。

「結晶の表面、界面、転位、原子空孔などの格子不整合領域は、通常、周期的な乱れがあって、特異な電子構造を有しており、それが完全結晶には見られない機能発現の起源となっています。粒界の原子・電子構造と、機能発現のメカニズムを解明できれば、新機能を有した材料開発など、産業界へ大きな波及効果が期待できます」

と話すのは、東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の幾原雄一教授。大学院時代より粒界の原子レベルでの解明に取り組み、電子顕微鏡による実測を重視した研究を続けてきた。

材料工学のパラダイム変換

その研究の大きなブレイクスルーとなったのが、走査透過電子顕微鏡(STEM)の球面収差補正技術の登場だ。電子顕微鏡はその構造上、電子レンズがつくる画像周辺部のボケ(球面収差)が不可避とされてきた。だが、コイルが発する磁力を用いて電子線を絞り込むことで、これを大幅に減少させ、オングストローム以下の世界を直接観察できる超高分解能を実現させた。理論的には古くから知られていた方法だが、実現は難しいとされていただけに、90年代後半にかけて同技術が相次いで発表されたことは、関係者に衝撃をもって迎えられた。幾原教授もその一人だ。

「材料がなぜその機能をもつのかを、原子レベルで解明できる。これは、材料工学の歴史で、もっとも重大なパラダイム変換の一つととってもいいでしょう」

たとえば、アルミナ(酸化アルミニウム)に希土類のイットリウムを微量加えると、非常に強度が高くなることはよく知られていたが、なぜそうなるか確かめられたことはなかった。幾原教授は、日本で最初に球面収差補正装置を組み込んだSTEMを導入したが、これを用いてイットリウムを加える前と後のアルミナの界面を観察して比較。

すると、イットリウム原子がアルミナの粒界の特異なサイトに周期的に入って、アルミナのイオン結合を共有結合に変えていたことがはっきりと確認できた。この発見は、2006年、サイエンス誌にも掲載。球面収差補正技術に対する威力をまざまざと見せつけるものとなった。

その後も幾原教授は、粒界の原子レベルでの解析結果をサイエンス誌やネイチャー誌を中心に続々と発表し、2010年には、その功績が認められ、独フンボルト賞を、また2013年には文部科学大臣賞を受賞した。さらに近年は、セラミックスの結晶界面中に形成される原子の並びが歪んだ欠陥構造の研究を進めている。スーパーコンピュータで理論計算し、従来の材料にはなかった欠陥構造をもつセラミックスを設計。その欠陥構造を、球面収差補正STEMで観察することで、理論通りにできているかを確認する。

「勘に頼り、経験を積み重ねる従来の材料開発とは、真逆のアプローチ。計算と観察から得られた合理的な手法に従って、格子欠陥構造を人為的にコントロールしていくことで、材料科学は、今後、加速度的に進化するに違いありません」と幾原教授は目を輝かせる。

水素原子も観察できる超高分解能

幾原教授の研究室では、日本電子の超高分解能電子顕微鏡「GRAND ARM」を世界で最初に導入した。冷陰極電解放出電子銃を標準搭載し、最高加速電圧は300kV、自社開発の球面収差補正装置を搭載した最新式で、STEM分解能は45pm*を誇る。

「水素やリチウムといった軽元素が近接している様子もつぶさに観察できる。分解能としては十分なところまで来たといえるでしょう」と、幾原教授も太鼓判を押す。

また、コントローラーの操作感や試料傾斜角に大きな余裕があることも高く評価している。

「日本電子の電子顕微鏡部門には、材料科学を学んだエンジニアが何人もいます。ユーザー視点で開発が進められていることが、使い勝手の面でもよい成果を生んでいるのでは」と教授は見る。

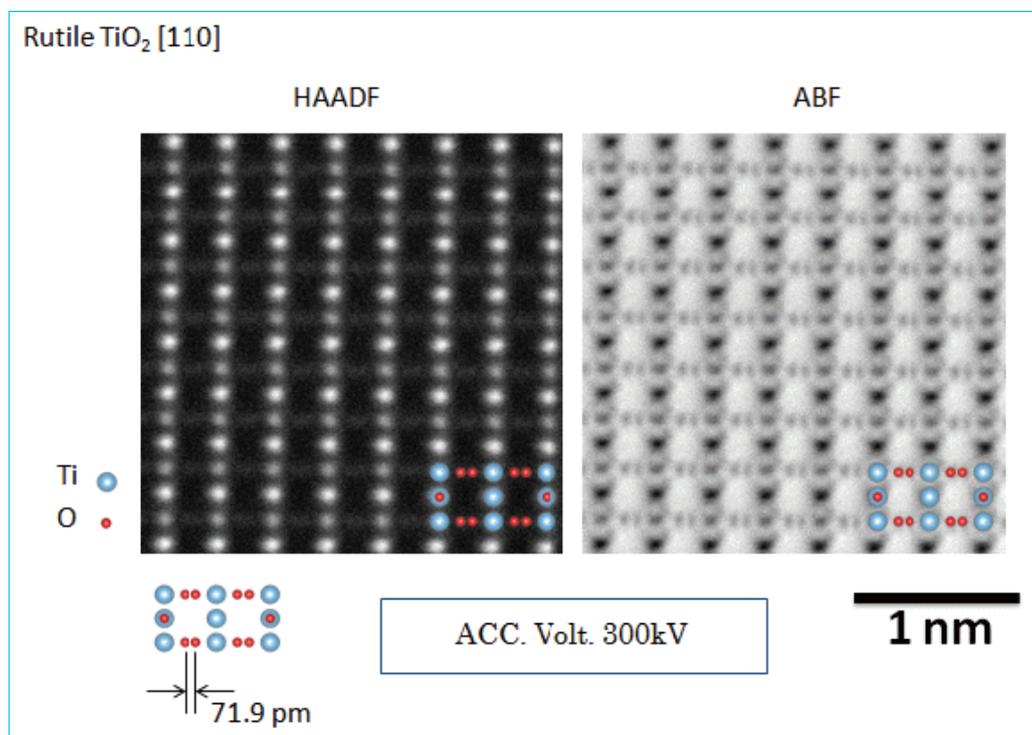
*メーカー保証値は63pm

産学連携が成し遂げた革新

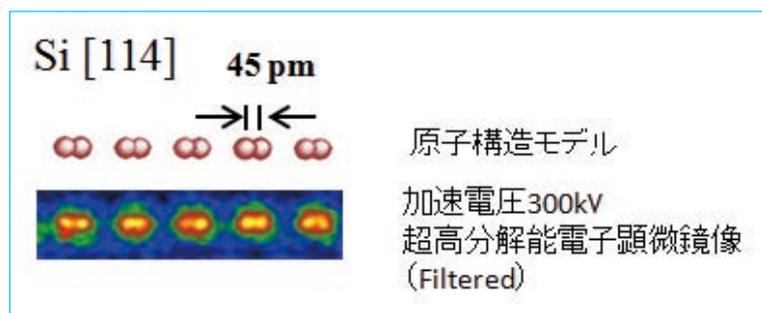
この進化の背景には、産学連携による効率的な研究開発体制がある。東京大学と日本電子は、2005年より「日本電子—東京大学産学連携室」を共同運営している。東京大学の施設内にGRAND ARMをはじめ10台を超える日本電子の電子顕微鏡を設置し、東京大学大学院工学系研究科総合研究機構の研究をサポートすることにより、ユーザーである材料科学者の声を吸い上げ、すばやく製品の設計に反映、ここ数年の長足の進化につながっている。

「産学連携室のGRAND ARMには、諸外国からの見学者も多く、そのインパクトに注目が集まっています。ここで生み出された成果や観察手法が世界に広がることで、あらゆるものづくりが劇的に変革するかもしれません」

STEMの進化に対する期待は尽きない。



酸化チタン結晶の[110]方向からの(左)HAADF-STEM像、(右)ABF-STEM像(GRAND ARMで撮影)。
ABF-STEM像では近接する酸素原子カラムが分離して観察できる。



ケイ素の原子構造

幾原 雄一(いくはら ゆういち)

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構教授
ナノ工学研究センター長

九州大学卒業。財団法人ファインセラミックスセンター、米ケースウエスタンリザーブ大学を経て、1996年東京大学助教授。2003年より現職。2011年、「材料界面の超微細構造と物性に関する研究」で独フンボルト賞を受賞。東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授、財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所主管研究員を兼務。米国セラミック学会フェロー、世界セラミックスアカデミー会員。



新製品

オープンイノベーションを支える解析プラットフォーム

1. 緒言

日本電子は、1949年に株式会社日本電子光学研究所として創立して以来、電子顕微鏡をはじめとして核磁気共鳴装置(NMR)、表面分析装置(EPMA、AES、XPS)や質量分析計(MS)、電子ビーム露光装置、生化学自動分析装置などを開発・製造・販売してきました。素材開発の分野では、その材料の特性を明らかにするために空間的な分解の向上を求められ、また他方ではキャラクタリゼーションのために、化学的な解析能力の向上が課題になりました。こうした目的を解決する手段として、観察・分析装置の開発が行われてきましたが、近年では材料の複雑化・多様化に伴い、多面的な観察・分析が求められています。日本電子ではこの様なニーズに対して、自社の持つ様々な観察・分析措置を有機的に活用し、「YOKOGUSHI」戦略をキーワードに機能的な評価フローの提案を目指しています。

2. 日本電子の製品群

日本電子の製品は、図1に示すように観察・分析機器、医用機器および産業機器に分類できます。観察・分析機器には、電子顕微鏡、NMR、MSなどが含まれ、さらにX線分析装置などもあります。医用機器としては前述した生化学自動分析機があり、産業機器は電子線描画装置や成膜用電子銃などがあります。

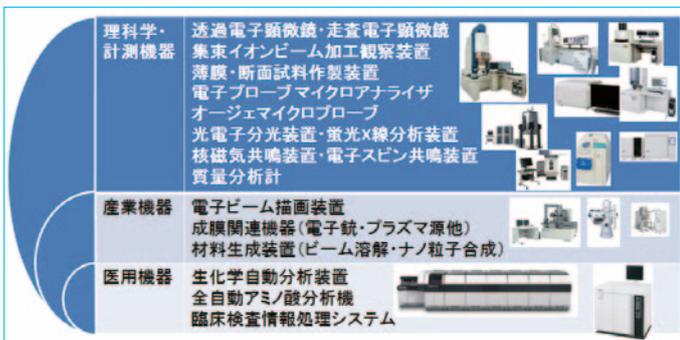


図1 製品群

3. 解析プラットフォーム

日本電子が扱う観察・分析機器は、生産装置や生産材とは異なり、プロセスの評価をはじめとした製品評価などに利用されています。これらの機器を使用するユーザーにおいては、プロセスなどの評価を行うために、どのようなパラメータを測定対象とするかを選択・決定し、この測定対象をいかに効率よく観察・分析できるかがそのプロセス評価のスループットに影響するといえます。このプロセス評価に対するスループットは、機器のユーザビリティからも影響を受けます。従って、従来の観察・分析機器に求められたような単純な尺度(高空間分解能、高エネルギー分解能)のみでは機器の性能は評価されなくなり、ユーザビリティのほかに、複合的な(あるいは有機的な)機能を実現できるかが一つのファクターとなりつつあります。このような機能を具備した観察・分析機器を「解析プラットフォーム」として位置づけることにより、日本電子は基礎的な評価を実施する部門と、最終的な仕上げを行う部門のオープンイノベーションを、科学ベースのイノベーションで支えることを目標としました。

以下に解析プラットフォームの一例として、蓄電材料評価と陽極酸化材料における実施例を示します。

3.1 蓄電材料評価 (NIMS蓄電池基盤プラットフォームNIMS Battery Research Platform)

蓄電材料評価においては、活物質などの観察・分析が主な用途であるため、幾つかの試料作製・準備機器と観察・分析機器を大気と遮断したワークフローが必要です。本実施例では、試料断面作製装置(クロスセクションポリリッシャ:CP)と集束イオンビーム加工装置(FIB)が試料作製・準備機器であり、透過電子顕微鏡(TEM)および走査電子顕微鏡(SEM)が観察・分析機器として利用されます。図2に本構成のワークフローを示します。



図2 蓄電材料評価

評価材料は、グローブボックス(GB)内でトランスファーベッセルに内蔵され、大気遮断した状態でFIB装置(図ではJIB-4501と表示)に搬送され、TEM(図ではJEM-ARM200F)試料の作製を行います。またSEM観察に使用する試料は、冷却加工が可能である冷却CPに搬送され、試料断面の作製を行った後にSEM(図ではJSM-7800F)観察・分析を実施します。このような連携システムを構築することによって、評価対象である材料を使用環境から取り出した状態に準拠して観察・分析することが可能になります。

プラットフォーム

3.2 陽極酸化材料評価(図 3)

(試料ご提供:工学院大学 小野幸子先生)

もうひとつの例として陽極酸化に関する解析を示します。

本事例では、

- 1) 陽極酸化膜の生成・成長プロセスの解明、
- 2) 酸化膜中の構造解析(作製溶液の依存性、温度依存性)、
- 3) 酸化膜中に含まれる電解質成分(アニオン)の挙動と化学状態および
- 4) メンブレンとしての機能性の向上と制御

などを目的として、各種観察・分析機器を応用して解析を行いました。

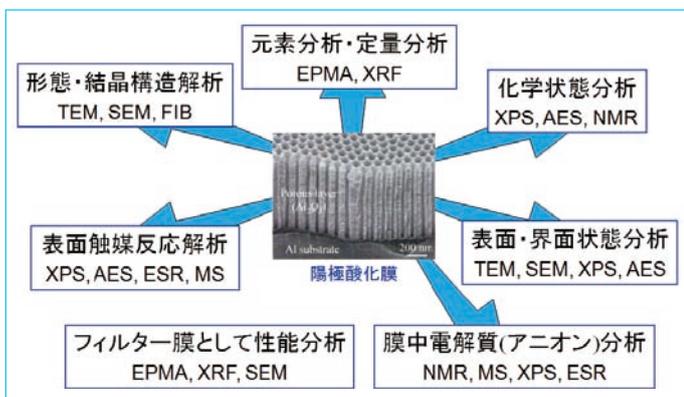
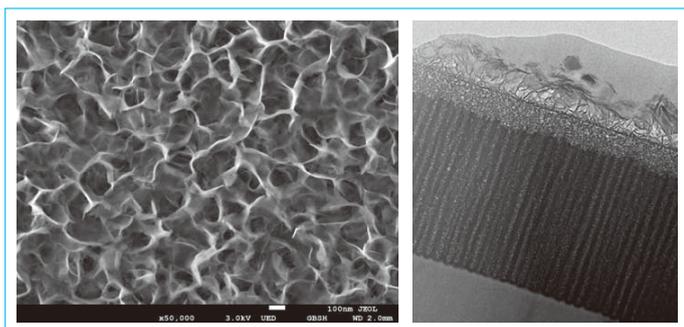
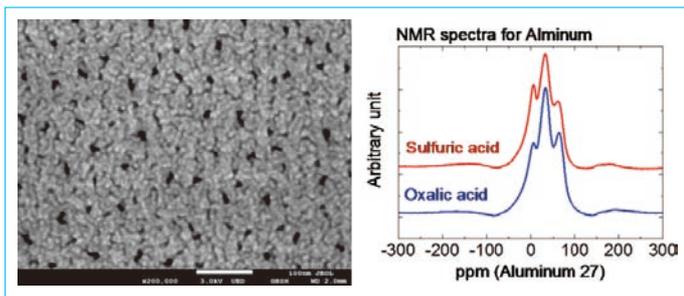


図 3 陽極酸化材料評価



封孔処理試料の表面観察(SEM)と断面観察(TEM)



未封孔試料の表面二次電子像と固体NMRスペクトル

3.3 原子分解能分析顕微鏡

次に新製品であるJEM-ARM300Fを紹介しします。この電子顕微鏡は、産学の連携によって開発された独自の収差補正器を搭載し、シリーズ機でこれまで確立された電源や保持機構の高安定化技術を盛り込んだ“原子分解能電子顕微鏡”です。

また搭載した球面収差補正器により広い集束角をプローブ形成に用いることができるため、プローブ径を小さく保ったまま大きなプローブ電流を利用でき、X線分析(EDS)やエネルギー損失分光(EELS)を原子レベルで利用できるようになりました。

図4にARM300Fの外観を示します。ARM300Fは、標準加速電圧として80kVと300kVを使用でき、電子線の照射によってダメージを受ける試料を観察する場合には、80kVの加速電圧で収差補正器と合わせて使用し、精度の良い観察・分析が可能になります(60kVはオプションで可能)。また、ARM300Fは高輝度で低エネルギー分散である冷陰極電界放出形電子銃を標準搭載していますので、低加速電圧においても高分解能な観察が可能です。この収差補正器の制御には、JEOL COSMO(JEOL Corrector System Module)を使用しており、計測から収差補正フィードバックまでを短時間で終了します。以下の表にSTEM/TEM収差補正器を搭載した場合の分解能を示します。

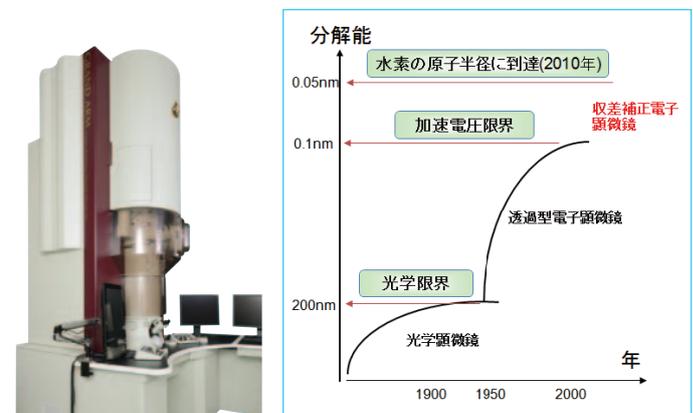


図 4 JEM-ARM300F

分解能向上の歴史

STEM/TEM収差補正器搭載分解能	超高分解能構成	高分解能分析構成
STEM	0.063nm	0.082nm
TEM格子像	0.05nm	0.06nm

4. 結言

ナノサイエンスに続いて、ライフサイエンス、グリーンテクノロジーといった言葉が綴られてきました。いずれの局面においても、正しく材料を評価し理解することがひとつのキーワードであったと言えます。この材料を評価、解釈する場面において、JEOLの各製品群がどのようにして解析プラットフォームになり得るかを紹介しました。JEOLが有する種々の機器を解析プラットフォームに位置付けることにより、複合的な材料評価・解析を実現し、ユーザーのオープンイノベーションに寄与できることがJEOLの役割のひとつであり、YOKOGUSHI戦略として広く展開を図ってまいります。

NMR

新製品

はじめに

近年、研究分野におけるNMR測定手法は、非常に多岐にわたる発展を続けている。NMR装置には、対象とする試料特性や応用目的に応じて、より複雑かつ高精度なRF制御によるパルスシーケンスの実現が要求されている。一方で、品質管理・簡易分析分野におけるNMR測定の需要拡大は目まぐるしく、より簡便な装置としての要望も広がっている。

従来のNMR装置では、デジタル回路技術の応用が進歩しつつも、比較的大掛かりなものになりがちアナログ回路技術が、依然として多用されていた。近年の多様化する要求に幅広く応え、今後のNMR測定のさらなる進展を支えるためには、より高機能・高性能・高拡張性を有するシステムでありながら、より汎用性を兼ね備えた次世代のNMR装置が待望される。

そこで弊社は、JNM-ECAII/ECXII/ECSシリーズのシステムアーキテクチャーの長所を踏襲しつつ、最先端のデジタルテクノロジーを融合することによって、シリーズ後継となる新型NMR装置 spectrometer ZETAを開発した。ここでは、シリーズ究極の進化を遂げたNMR spectrometer ZETAの特長について、主にハードウェアの側面から紹介する。

NMR Spectrometer ZETA

NMR spectrometer ZETAは、新技術STS (Smart Transceiver System) を搭載し、ECAII/ECXII/ECSシリーズ分光計を遥かに凌ぐ高精度デジタルRF機能・性能を実現している。また、1.2GHz以上の超高周波数や将来的な応用測定に、高い自由度で対応するための基本設計を備えている。外観は、高質感のある黒を基調に、先端的でシャープなデザインとなっている。

分光計は、内蔵された分光計制御コンピューターによって制御され、分光計制御コンピューターは、Ethernet接続された分光計外部のホストPCから制御される。直接的なユーザーインターフェイスを提供するのはホストPCであるが、分光計制御コンピューターはスタンドアロンで動作可能である。これにより、ホストPCとの通信に障害等が生じても、測定中断やデータ消失の危険性を回避する。また、ECAII/ECXII/ECSシリーズ分光計と比較して、大容量化されたメモリーおよびハードディスクを搭載しており、パルスプログラムや測定データの管理面においても、高い信頼性と堅牢性を誇っている。

2つのZ(ECZR/ECZSシリーズ分光計)

NMR spectrometer ZETAは以下の2機種に大別され、それぞれが用途に応じてカスタマイズされた特長を有する。

ECZRシリーズ分光計 (Fig. 1)

主にECAII/ECXIIシリーズ分光計の後継機種に相当し、様々なNMR測定に対応するため、より高い自由度の拡張性を追求したハイエンドモデル。ECXIIシリーズ分光計よりも小型でありながら、ECAIIシリーズ分光計よりも高い拡張性を備えており、圧倒的なパフォーマンスを実現している。

ECZSシリーズ分光計 (Fig. 2)

主にECSシリーズ分光計の後継機種に相当し、ECZRシリーズ分光計の基本機能・性能を備えつつも、より小型・汎用性を追求したエントリーモデル。その分光計主筐体は、ECSシリーズ分光計の半分以下という驚異的なサイズダウンを実現している。

STS (Smart Transceiver System)

NMR spectrometer ZETAは、ECAII/ECXII/ECSシリーズ分光計のシステムアーキテクチャーを継承進化させ、最先端のデジタルテクノロジーによって開発された新技術STSを搭載している。STSは、小型ロジックデバイスに集中実装された高速デジタル回路によって、高精度RF制御技術の



Fig. 1 JNM-ECZ500R



Fig. 2 JNM-ECZ400S

構築を可能にしている。これにより、STSを用いたRF送受信系は、そのデジタル機能・性能を飛躍的に向上させると共に、従来NMR装置の基本機能を1ボードに集約するという劇的な小型化を遂げている (Fig. 3)。

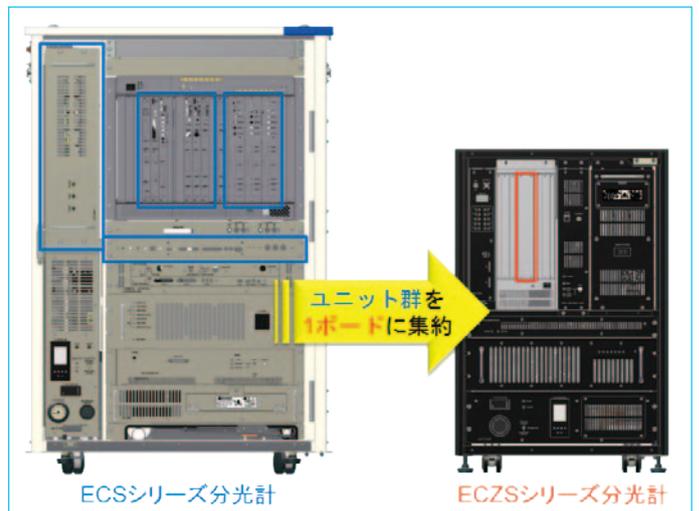


Fig. 3 新技術STSによるRF送受信系の小型化

マルチシーケンサー制御

RF送受信系の各DDS (Direct Digital Synthesizer)は、それぞれのスレーブシーケンサーによって個別に高速制御され、各スレーブシーケンサーの個別制御は、マスターシーケンサーによって統括管理される。これにより、複雑かつ自由度の高いRF制御を可能にし、多様なパルスシーケンスの生成を実現している。特にECZRシリーズ分光計においては、ECAIIシリーズ分光計の3倍以上に相当する30以上もの膨大なシーケンサーを制御可能であり、将来予想されるあらゆる測定手法へ対応可能になる。

高精度デジタル制御

シーケンサーによるデジタルRFの周波数・位相・強度変調の制御時間分解能はわずか5nsにまで達し、最小5nsの変調時間幅を制御することが可能である。これはECAIIシリーズ分光計の10~20倍以上の実効性能に相当し、各変調の制御においても、それに準じた性能向上が図られている (Fig. 4)。これにより、現在多用されているadiabatic pulse等、位相・強度変調パルスの精度を一段と向上させている。また、近年の固体NMRに見られる超高速変調を伴う測定に対応するため、ゲート信号や外部入出力トリガー信号においても、同様の制御性能を備えている。

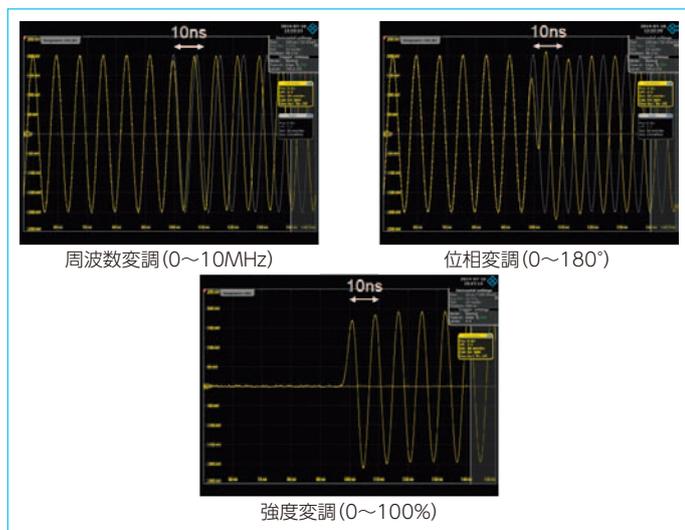


Fig. 4 変調制御によるRF波形

デジタルRF制御

RF発振系には、従来のRF発振・送信機能が高密度に集約されている。RF送信チャンネルあたり、最大で4つの異なる周波数ソースをデジタル混合出力することが可能である。また、その周波数可変域を大幅に拡大したことによって、ECAII/ECXII/ECSシリーズ分光計において拡張構成を要した簡易型三重共鳴等の測定に、標準構成で対応可能となっている。RF検波系には、RF発振系と同様のシーケンサー制御が搭載されている。これにより、RF発振系と同期的または非同期的にダイナミックな周波数・位相変調を可能とし、近年さらに重要度を増している最先端固体NMR測定等への応用が期待される。また、DQD (Digital Quadrature Detection)によって、QDイメージやDCノイズのアーティファクトが観測されず、NMRスペクトルの解析をより一層効率的なものにしている。

アナログRF制御

RF送受信系では、800Mspsの高速D/A (Digital to Analog)変換および100Mspsの高速A/D (Analog to Digital)変換によって、スーパーヘ

テロダインによるアンダーサンプリング技術とダイレクトコンバージョンによるオーバーサンプリング技術のハイブリッド方式を実現している。これにより、最適化されたフィルタリング機構と連動して、RFに応じた送受信の効率化を図っている。

PFPG制御・デジタルNMRロック制御

PFPG (Pulsed Field Gradient)制御やロック制御にもSTSが応用されており、RF発振・検波と同様のデジタル制御性能を有している。特に、ロックフィードバック機構のデジタル制御技術によって、より高精度・高自由度のロック制御動作を可能にしている。これにより、装置や試料の環境に応じた磁場補正動作を提供すると共に、ロック送受信系を用いたRF変調を伴う応用測定の実現にも、対応可能な設計を備えている。

タッチパネルディスプレイ (ヘッドアップシャーシ)

ヘッドアップシャーシには、高磁場を発生させるための超伝導マグネットや、そこに設置される検出器であるプローブに関連する機能が備わっている。ヘッドアップシャーシの上部には、5インチの大屏幕タッチパネルディスプレイが搭載されており、直観的なユーザーインターフェイスを提供する。プローブチューニング時には反射特性や反射レベル値を表示させ、冷媒補充時にはその残量を表示させることが可能である (Fig. 5)。視覚的のみならず、その操作性からも、作業時のユーザビリティを格段に向上させている。

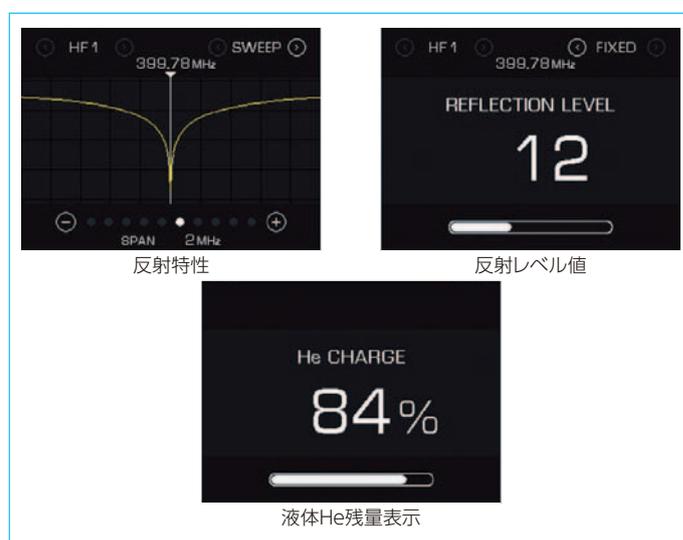


Fig. 5 ヘッドアップシャーシのタッチパネルディスプレイ

おわりに

新型NMR装置 NMR spectrometer ZETAは、その高い機能・性能・拡張性・汎用性を支える基本設計に留まらず、将来的なNMR測定の実現を見据え、それに高い自由度で応えるための極めて高いポテンシャルを備えている。様々な分野での幅広い要求に応え、世界の先端的な研究から汎用的な分析にわたり、その一助となることを期待する。

質量スペクトル解析ではライブラリースペクトルに見られるように、正イオンESIスペクトルを中心に評価されている。そのせいか、ESIやMALDIなどのソフトなイオン化でも正イオンスペクトルを中心に解析を進めることが多い。

しかし、負イオンスペクトルのほうが構造情報を示すスペクトルが得られることが多くある。特にカルボン酸、リン酸やスルホン酸基などの置換基を有する化合物はむしろ負イオン測定が適している。

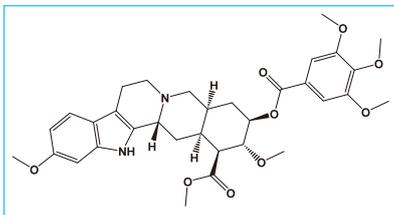
しかしながら正イオン検出に加えて負イオン検出を行い、得られるイオン種やそのピーク強度を比較すると化合物の置換基情報や特性を推察できることがある。まったくイオン化されなければ炭化水素などの無極性化合物と判断できる。また、 $(M+H)^+$ や $(M-H)^-$ が強く出現すれば塩基性化合物や酸性化合物とスペクトルから判断できる。さらには $(M+Na)^+$ や $(M+Cl)^-$ などのイオン種が強く出現すれば中程度の極性を有する化合物と推察でき、化合物情報のヒントを与える。また、未知化合物の測定では正と負イオン検出を行うことにより、 $(M+H)$ と $(M-H)$ のピークから分子量決定が確実になる。

ここでは、2,3の化合物を取り上げ、正イオンスペクトルと比較しながら負イオンESIスペクトルの有用性を評価する。

【測定条件】

装置はJMS-T100LP液体クロマトグラフ飛行時間質量分析計とJMS700 MStation 高性能二重収束質量分析計を用いた。正と負イオン測定のための質量校正物質はYOKUDELNA(日本電子)を用いて、質量50~1000の範囲で質量校正を行った。ニードル電圧は2.5kV、脱溶媒室温度250℃、移動相溶媒はメタノール流量0.2mL/minの条件でフロー注入による測定を行ない正と負イオンESIスペクトルを獲得した。

1. レセルピン



レセルピン($C_{33}H_{40}N_2O_9$ MW:608.273)は2個の窒素元素を有し塩基性の大きい化合物である。そのため正イオンESIスペクトルは609に強い $(M+H)^+$ を与える。その正、負イオンESIスペクトルを図-1に示す。その負イオンスペクトルは607に $(M-H)^-$ を与え、分子量を評価すると608の化合物と断定できる。化合物によってはたびたび $(M+H)^+$ を与えず、 $(M+NH_4)^+$ や $(M+Na)^+$ のピークを与え、分子量の評価が曖昧になることがある。負イオンスペクトルを得ることは分子量評価のために都合が良い。その負イオンスペクトルを評価すると607の $(M-H)^-$ に加えて、643のピーク強度は弱いながら、塩素付加ピークを与えている。塩素の存在の証明は同位体スペクトルと精密質量から判定できる。塩素の付加ピークは負イオンESIでたびたび出現し、その起源は溶媒や試料の不純物と推測する。

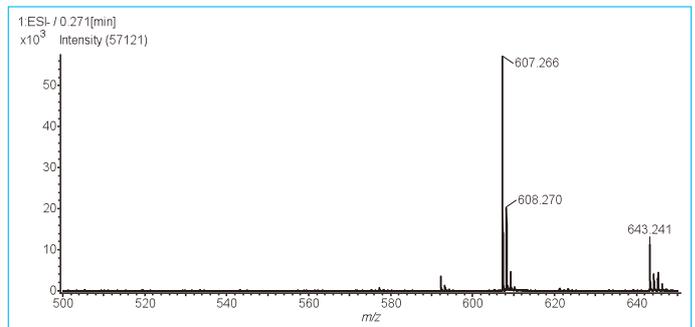
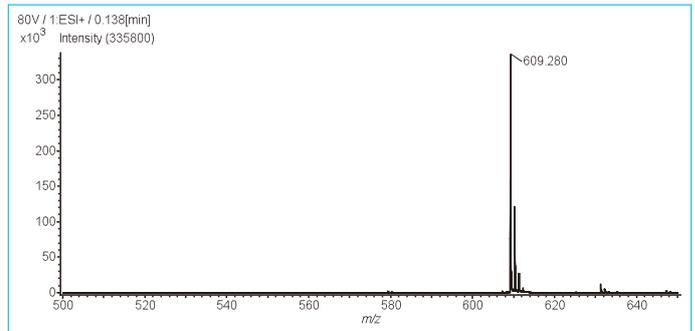
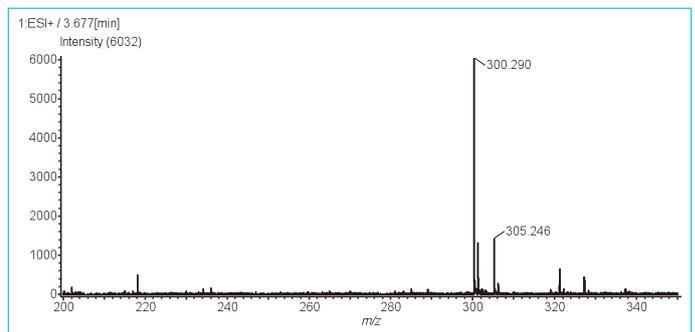


図-1 レセルピンの正イオン(上)と負イオン(下)ESIスペクトル

2. オレイン酸

カルボン酸基を有する化合物としてオレイン酸($C_{18}H_{34}O_2$ MW:282.256)を選択し、正と負イオンスペクトルを評価した。オレイン酸はトリグリセリンなどの油脂の構成成分として植物油に多く含まれる。通常は加水分解後、生成した脂肪酸をメチルエステル化してGCやGC/MSで測定し、構成脂肪酸やその組成を求めている。

標準品のオレイン酸を50ppmのアセトン溶液としてメタノール移動相条件下で測定した。その正と負イオンESIスペクトルを図-2に示す。正イオンスペクトルは $(M+H)^+$ ではなく質量数300と305に分子量に一致しないピークを与えている。精密質量から解析すると $(M+NH_4)^+$ と $(M+Na)^+$ に相当している。おそらく試料は微量ながらアンモニウムやナトリウム塩として存在し、溶液中で解離したそれらのカチオンがイオン化に影響を与えているのであろう。しかし、負イオン検出を行うと281に $(M-H)^-$ が出現し、分子量判定を容易にしている。また、そのイオン強度は正イオンピークと比較すると100倍ほど強く検出されている。その理由としてカルボン酸基を有しており、溶液中でプロトンを放ちアニオンとして安定して存在していると推察する。



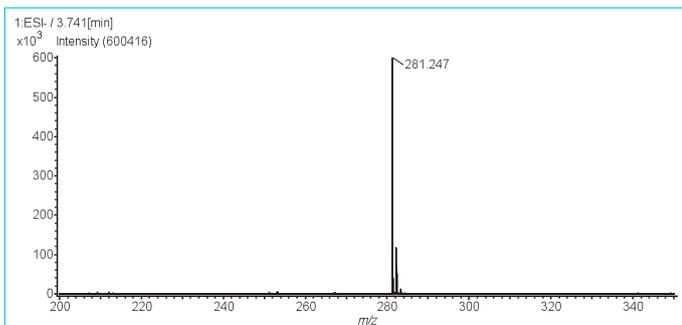
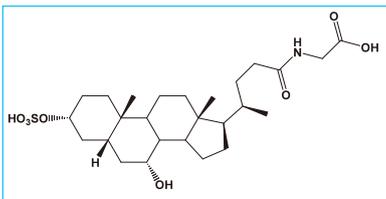


図-2 オレイン酸の正(上)と負イオン(下)ESIスペクトル

3. グリコネデオキシコール酸-3-硫酸塩 (GCDCA-3S)



グリコネデオキシコール酸-3-硫酸塩 (GCDCA-3S) は胆汁酸の二重抱合体のひとつである。その分析は抱合基を分解し胆汁酸として、カルボン酸基をエチル化後、水酸基をO-(ジメチル-エチルシリル) エーテル体として誘導化し、GC/MSに供する。LC/MSでは誘導化せずに抱合体のまま分析でき便利である。

その化学構造を示すが、カルボン酸基と硫酸基の二重抱合基を有しており、正イオン検出では複雑なスペクトルを与える。負イオン検出を行うと、528に $(M-H)^-$ の550に $(M-H+Na)^-$ と単純なスペクトルを与える。264は $(M-2H)^{2-}$ の2価イオンである。二価イオンの判定はスペクトルの形状から判別できる。硫酸基とカルボン酸基を有しておりそこに電荷を与え、2価イオンを形成しやすい。

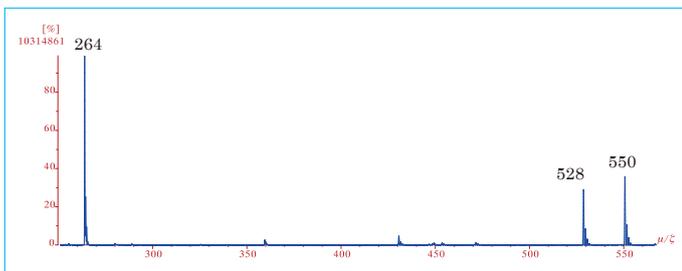
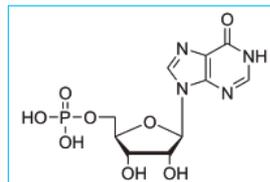


図-3 GCDCA-3Sの負イオンESIスペクトル

4. イノシン酸



イノシン酸は下記に示すようにヒポキサンチンの核酸塩基、リボース、リン酸が化合したヌクレオチドの構造を持つ。化学式は $C_{10}H_{13}N_4O_8P$ 、分子量は348である。イノシン酸は鰹節のうまみ成分であることが知られている。ここでは化学分析の

興味からイノシン酸の存在を負イオンLC/MSにより評価したところ、その関連化合物を検出することができた。

http://www.jeol.co.jp/applications/analytical_news/file/ana-88.pdf

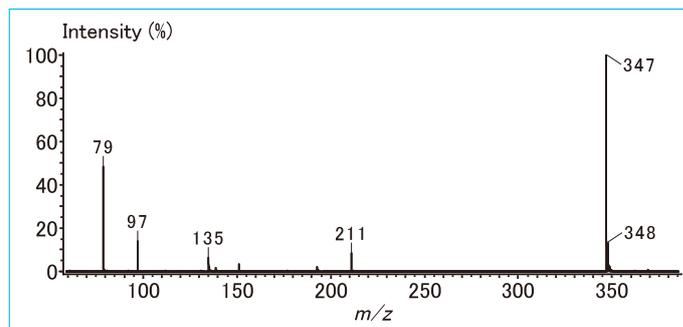


図-4 イノシン酸の負イオンESIスペクトル

そのスペクトルを図-4に示す。イノシン酸のスペクトルを評価するとピーク347は $(M-H)^-$ に相当している。フラグメントイオン79、97、135、211を帰属すると79と97はリン酸基、135はヒポキサンチン核酸塩基、211はその核酸塩基が脱離した構造に相当し、構造解析に有用な情報を与えている。

おわりに

正イオンスペクトルに加えて、負イオン検出を行うと $(M+H)^+$ と $(M-H)^-$ を示すスペクトルから、分子量判定に都合がよい。カルボン酸やリン酸基を有する化合物に対して強い $(M-H)^-$ を与え、負イオン検出が有効である。ここではデータを示さなかったが、糖やフェノール性化合物の分析にも負イオン検出が最適である。構造解析の観点からは鰹節中のイノシン酸のスペクトルを取り上げ、79と97にリン酸基の存在を示すフラグメントイオンを示し、リン酸基の構造情報を与えた。

正イオンスペクトルに加えて負イオンスペクトルを得ることは分子量決定がより可能になること、さらにはカルボン酸基やリン酸基を有する化合物についてフラグメントイオンと分子量情報から負イオン検出の有用性が示された。

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)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	11月	12月	1月	2月
TEM	基本	① 透過電子顕微鏡入門	TEMの基礎知識				
		② 1010TEM標準	TEMの基礎知識と操作技術				
		③ 1400標準	基本操作技術の習得	13~14	11~12	22~23	19~20
		④ 2100F標準	基本操作講習	5~7	8~10	14~16	16~18
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	10	8	19	16
		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	11~12	9~10	20~21	17~18
SEM	基本	① 走査電子顕微鏡入門	SEMの基本原理・操作実習				
		② FE-SEM標準	FE-SEMの原理と操作技術を習得	12~14	8~10	21~23	18~20
		③ W-SEM標準	SEMの基本知識・基本操作	4~6	3~5	13~15	4~6
		④ LV-SEM標準	LV-SEM基本操作	7		16	
		⑤ EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作	27~28	24~25	29~30	26~27
		⑥ CP試料作製	CPIによる断面試料作製技法と実習	25~26		27~28	
EPMA	基本	① EPMA短期	EPMAの原理・基本操作実習		2~5		
		② 定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作			27~30	
		③ 定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	4~5			2~3
		④ カラーマップ標準	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作	6~7			4~5

・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。

〈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	11月	12月	1月	2月
SEM	基本	① W-SEM標準	SEMの基本知識・基本操作				24~25
		② EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作				26~27

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	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				
		構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習				
		定量NMRビギナーズ	半日	定量NMRの基礎知識の整理				19
	Ver4 基本	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)				4~5
		溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)				6
		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		17		
	Ver4&Ver5 基本	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		19		
		NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点				13
		TOCSY (1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点				27
多核NMR		2日	多核測定のための知識と基本操作				22~23	
qNMR		1日	qNMRの概要・測定操作				20	
Ver5 基本	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)	11~12			14~15	
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作 (¹ H, ¹³ C)	13			16	
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作	19~20				
	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点		2			
	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点	21				
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		9			
	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	20~21			
		Q1500GC基本	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作				
		S3000基本	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			27~28	
	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				
		HS Strap(Q1500GC)	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			20	
S3000応用(TOF-TOF測定)	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得				30		

- 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(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
 開催場所:日本電子(株)・昭島製作所

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

PRINTED WITH SOY INK このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。

SOLUTIONS NEWS

2014年10月発行 No. 101
 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

JEOL 日本電子株式会社

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
 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

本社・昭島製作所
 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2

〒196-0022 東京都昭島市中神町1156
 TEL(042)542-1111 FAX(042)546-3352

www.jeol.co.jp
 ISO 9001・ISO 14001認証取得