

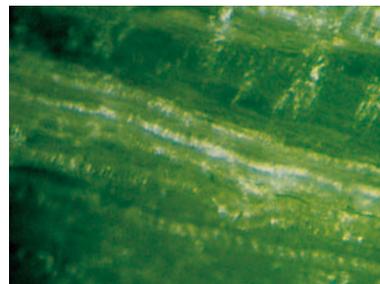
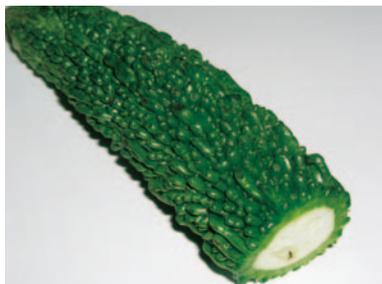
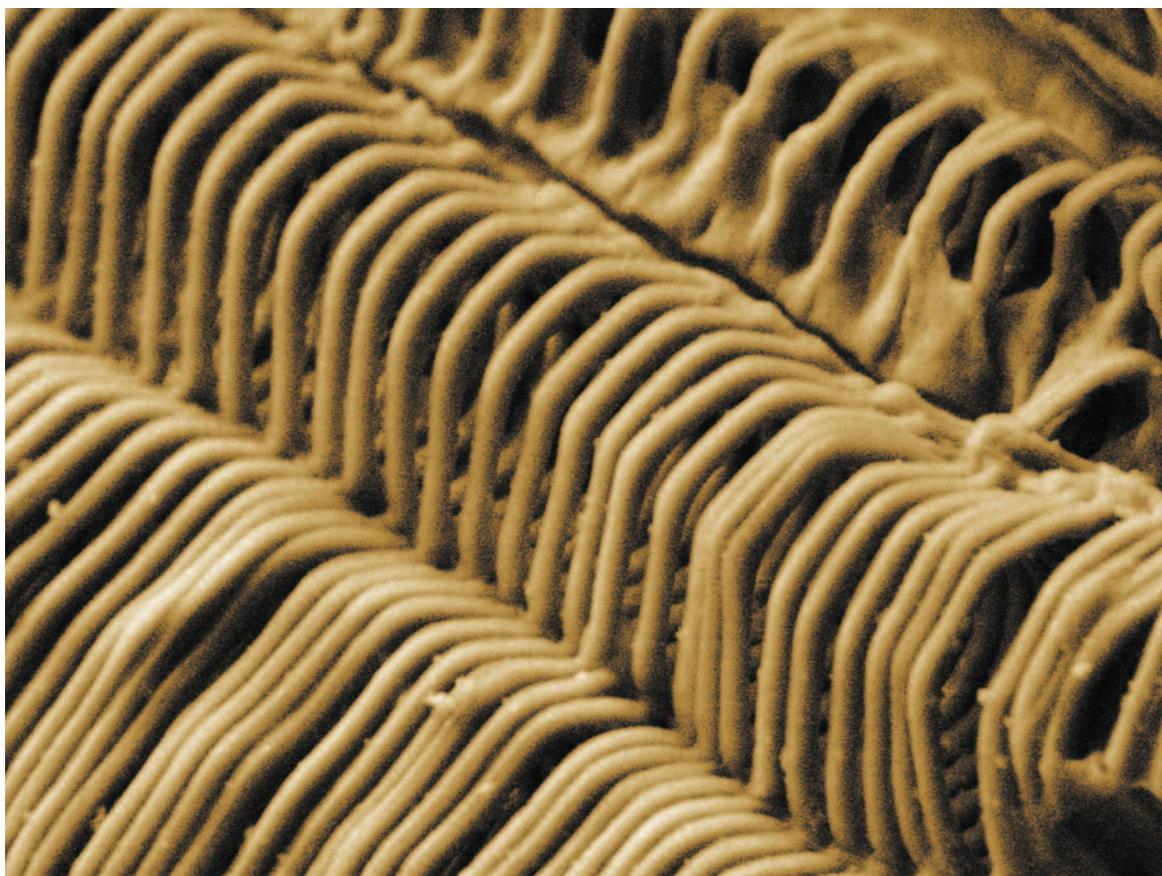
SOLUTIONS NEWS

No. 103

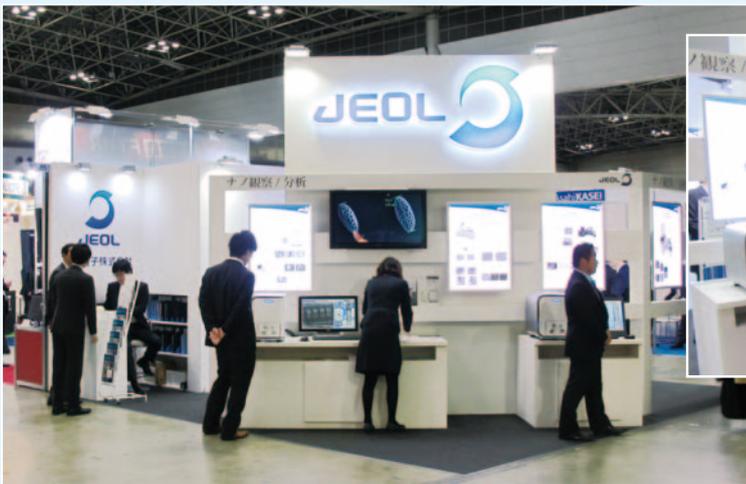
■ トピックス ■ JEOL INFORMATION

■ インタビュー ・有機電子デバイスの劣化機構 世界初のin-situ 評価 ・モノづくりの守り神 固体 NMR が見せる材料工学の未来

■ 技術情報 ・EPMAの留意点 ・マスマスペクトル解析 ■ 講習会スケジュール



『nano tech 2015 第14回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議』 『SURTECH 2015 表面技術要素展』 出展のご報告



nano tech実行委員会主催の「nano tech 2015」は 2015年1月28日(水)～1月30日(金)まで、東京ビックサイト東4～6ホールおよび会議棟にて開催されました。

国際ナノテクノロジー総合展・技術会議は今回で第14回目を迎え、世界最大規模のナノテク技術や関連製品の最先端技術情報が得られるだけでなく、新しい事業の創出やアイデア、そしてパートナーを見つけだす場となっています。入場者数は3日間で47,649人を数え、またナノテク関連をはじめ、新機能材料や表面処理技術、実用化がはじまった3Dプリンターなど15の展示会が併催されていました。JEOLブースでは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JCM-6000 NeoScope™の実機展示を行い、多くのお客様の注目を集めました。

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、多くのソリューションをパネルでご紹介いたしました。

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。

SURTECH2015 表面技術要素展において豊富な理科学・計測機器による陽極酸化膜分野に対するSolution提案として加工、観察、分析を様々な方向からアプローチしたアプリケーションをご紹介させていただきました。

ナノテクノロジーの研究に欠かせない透過電子顕微鏡をはじめ、表面分析装置、質量分析計、そして、分光計を40%ダウンサイジングした核磁気共鳴装置を中心に最新の技術情報を紹介いたしました。

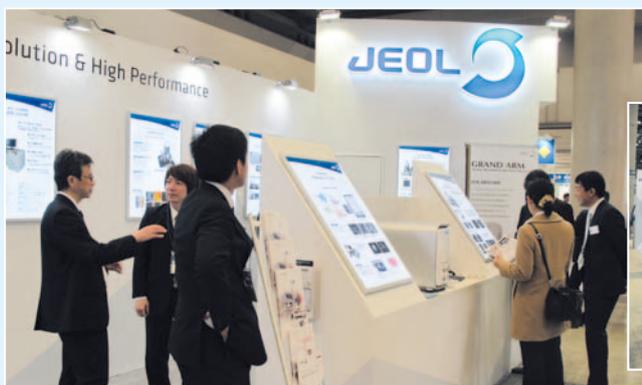
表紙：環の連続 [Continuation of a ring]

ニガウリの果実の道管を無処理のまま低真空で観察しました。
走査電子顕微鏡で見ることで、紋様の形状をはっきりと立体的に把握することができました。
植物の美しい微細構造には、生命の神秘を感じます。

撮影条件

撮影対象：ニガウリ
撮影条件：低真空二次電子像、真空度90 Pa
加速電圧：10 kV、撮影倍率×2,700

第6回国際二次電池展出展のご報告



2015年2月25日(水)～27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 2015」第6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、材料から製造装置・検査装置に至るまでの製品および二次電池が一堂に出展する展示会として、毎年大きく飛躍しています。

併催として、第11回[国際]水素・燃料電池展(FC EXPO)、第8回[国際]太陽電池展(PV EXPO)、第6回太陽光発電システム施工展、第6回[新エネルギー]試作・加工展、第5回エコハウス&エコビルディングEXPO、第5回国際スマートグリッドEXPO、第3回国際風力発電展(WIND EXPO)、第1回電力自由化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。

出展社総数1,580社、3日間での総来場者は71,665名と、盛大な展示会となり、展示ブース内では専門的な内容を話し合う、まさに現場での実践的な検討の場となりました。

JEOLは「JEOL's Integrated Technology」を市場へのメッセージとし、豊富な装置ラインナップをはじめ電池・先端技術開発のためのトータルソリューションをご紹介致しました。JEOLハイエンド理科学機器・計測機器である透過電子顕微鏡 / 核磁気共鳴装置を始め、走査電子顕微鏡 / 微小領域・表面分析装置 / 質量分析計などを複合的に用いた

「YOKOGUSHI」ソリューションとして「リチウム電池の多角分析」の事例等をパネル展示致しました。展示として「原子レベル評価」「化学状態分析」「表面・形状観察評価」「試料前処理技術」などのカテゴリーでアプリケーションデータを分け、パネルやディスプレイでの展示を行いました。来場のお客様とのディスカッションができる展示を行ったため、多くのご提案やご質問を頂いた貴重な機会となりました。本当にありがとうございました。

また、ブース内では卓上走査電子顕微鏡JSM-6000 NeoScope™を実機展示し、ブース内デモを行いました。簡単な操作で高精細画像を得ることができるため、今まで走査電子顕微鏡に触ったことのない方でも、実際に“見て触って”いただくことで装置への関心を深めていただけたと思います。

今回もアプリケーションデータを集めた「YOKOGUSHI Solutions」「LiイオンバッテリーNote」などを配布、ご提案をさせて頂きました。

多くの方にJEOLブースにお立ち寄りいただき、感謝申し上げます。

次回は2016年3月2日(水)～4日(金)・東京ビックサイトにて開催されます。弊社ブースへのご来場をお待ちいたします。

質量分析計の“オーバーホールキャンペーン”

装置ごとにメンテナンスメニューを選べるオーバーホールキャンペーンを実施いたします。また、キャンペーン期間中は10%OFFです。
この機会に装置のメンテナンスをしてみてください。よりよい性能が発揮できます。

期間:2015年5月11日~2015年7月24日まで

早割キャンペーン
2015年5月11日~7月24日 10% OFF

コース名	キャンペーン価格	内訳: 送料(一式) + 部品代 + 運賃価格
Premium (2~499)	¥462,366	¥160,000 + ¥353,749 = ¥513,749
Selected (1~399)	¥341,226	¥160,000 + ¥219,146 = ¥379,146
Regular (13台)	¥149,796	¥80,000 + ¥86,444 = ¥166,444

※送料は別途見積り。送料は前払い。送料は別途見積り。送料は前払い。送料は別途見積り。送料は前払い。

セミナー開催のご案内

SEM/EDSセミナー

走査電子顕微鏡を使い始めて間もない方やEDSでの分析をはじめられたばかりの方などを中心に、初級者の方から装置をある程度使われている方を対象とした座学形式のセミナーです。セミナーでは、「SEM入門」と「EDS入門」の二つに関して講演いたします。SEM入門では、日頃SEMを使っているなかで、問題点をどのように解決していくか、様々な事例を紹介しながら具体的に説明いたします。また、EDS入門では、正しい分析をするためにはどのようなことに注意して操作、分析を行ったらよいのか等のポイントを中心に説明いたします。内容は汎用走査電子顕微鏡からフィールドエミッション走査電子顕微鏡をお使いの方までを対象にした内容です。

【東京会場】

と き: 2015年6月8日(月)・9日(火)

と ころ: 日本電子株式会社 東京支店18階
東京都千代田区大手町2-1-1大手町野村ビル18階(JR東京駅丸の内北口より徒歩5分・東京メトロ東西線大手町駅B2a出口直ぐ)

定 員: 各30名

【大阪会場】

と き: 2015年6月15日(月)

と ころ: 新梅田研修センター(JR大阪駅徒歩12分、無料シャトルバスで5分 [大阪駅桜橋口より])

定 員: 80名

【仙台会場】

と き: 2015年6月26日(金)

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)

定 員: 30名

【福岡会場】

と き: 2015年7月13日(月)

と ころ: 福岡朝日ビル 地下1階 会議室(JR博多駅[博多口]徒歩2分)

定 員: 30名

参加費: ¥10,800円(消費税込み)*

*保守契約に加入されているお客様は、無料での参加の特典がございます。

SEM/EDSセミナーのお問合せ先

日本電子株式会社フィールドソリューション事業部
ソリューションビジネス部 山本 修裕(やまもとのぶひろ)
TEL:042-526-5095/5098 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。

「多摩アナリティカルバレーセミナー」開催のご報告

2015年1月23日(金)に首都大学東京と弊社で共催(協賛:株式会社リガク・日本分光株式会社)した「多摩アナリティカルバレーセミナー」~先端計測分析機器の連携による材料研究の新展開~が首都大学東京 南大沢キャンパスを会場にして開催されました。

最近の材料研究分野では、環境に優しい触媒、従来材料をより高機能にした吸着・分離材料、革新的な二次電池部材など、ナノレベルで制御された高度な材料開発が必要となってきています。

このようなより高度な材料開発を加速するために、電子、光、X線を用いた複数の計測・分析機器を総合的に活用することが必要不可欠な手法として注目されてきています。

今回のセミナーでは産官学が連携し、それぞれの立場から材料研究への新しいアプローチを紹介するとともに、多摩川沿い丘陵地帯に拠点を構える分析機器メーカー各社より、最新の分析技術や先端材料開発の一助となるようソリューションをそれぞれ発表いたしました。講演会場は満席となり、その後の懇親会にも多くの方にご参加いただき盛会に行われました。

【プログラム】

- 「X線回折法による次世代新エネルギー材料の評価事例」
株式会社リガク 応用技術センター 屋代 恒様
- 「リチウム空気二次電池の現状と展望」
独立行政法人物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点(GREEN) 運営総括室長 久保 佳実様
- 「先端分光イメージングシステムによる材料分析への応用」
日本分光株式会社 分光分析技術部 赤尾 賢一様
- 「リチウム電池における材料分析手法」
首都大学東京大学院 都市環境科学研究所分子応用化学域 教授 金村 聖志先生
- 「種々の表面分析装置を用いたグリーンマテリアルへの応用」
日本電子株式会社 SA事業ユニット 高倉 優
- 「我が国経済と分析機器・材料研究の行方」
経済産業省(大臣官房審議官(製造産業局担当) 高田 修三様



ESR

インタビュー

筑波大学 数理物質系の丸本一弘准教授は有機半導体を用いた有機電子デバイスの開発や特性評価・物性研究の第一人者。研究の過程で、有機電子デバイス使用時に性能が低下する原因を特定する手法を開発。耐久性を大いに高められると期待されています。



ESR装置のある工学系学系棟

期待集める有機太陽電池

プリンターで印刷したり、塗って乾かすだけで半導体が製造できる。有機半導体は、次世代の半導体として大いに期待されています。ノーベル化学賞を受賞した白川英樹博士らによって有機物の導電性が示されたのが1977年。それから40年近くが経過し、飛躍的に研究が進み、さまざまな有機電子デバイスの実用化が見えてきました。

その一つが有機太陽電池です。現在主流のシリコン系太陽電池は、その構造上、厚さ100ミクロン以下にすることはできませんが、有機半導体なら数百ナノメートルと圧倒的な薄さを実現できます。ラップフィルムのように曲げたり、貼り付けたりするのも自由自在で、自動車の窓に貼り付けて発電しながら走行するといった応用に期待が集まっています。もっとも、その前に大きな問題が立ちはだかっています。早くから有機太陽電池は発電を続けるうちに、発電量が急激に落ちてしまう現象が報告されていました。素子のどこかに電荷が蓄積されてしまうこと(電荷トラップ)が原因ではないか、といった仮説が立てられましたが、原因の特定に至ることはありませんでした。

仮説を実証する革新的測定

そこに一石を投じたのが丸本准教授です。有機太陽電池に使われる導電性高分子の特性を研究する中で、材料の末端に電荷トラップが生じやすいことを発見。さらに太陽電池のような電子デバイスに電気を通すと、材料面同士の界面で電荷がトラップされてしまうという事実を、世界で初めてESR(Electron Spin Resonance=電子スピン共鳴)を用いて測定したのです。まさに仮説が事実として確認された瞬間でした。

発想の転換が導いたESRの新たな役割



日本電子製ESR装置 JES-FA200を2台使用いただいています

通常、化学では、分子内の結合が切れてできる不對電子を持つ分子のことをラジカルと呼びますが、電子デバイスでいうところのラジカルは、結合が切れることによってできるものではありません。電流によってそこに余分な電荷が入ると、一つの結合に局在するのではなく、分子上にある広がりを持って共有するようになります。余分な電荷が存在する位置と量によって発生するESRシグナルが異なるため、どこにどのぐらいの電荷があるかを測定できるのです。

ESR自体は決して新しい技術ではなく、材料の定量測定では、すでに70年の歴史

があります。しかし、有機電子デバイスの性能測定に用いたのは、丸本准教授が初めて。電子デバイスの性能測定といえば、電気がどれくらい流れるかを測定するのが順当な考え方ですが、ESRは、流れる電荷を捉えることはできません。しかし、丸本准教授は「流れるものを測れないのなら、流れないものを測ればよい」と考えたのです。まさに逆転の発想。結果として、ESRは、電子デバイスの測定装置という新たな活躍の場を与えられることになったのです。今回、丸本准教授が使用した日本電子のESRは、光照射窓が広く、外光を取り入れやすいため、太陽電池のような光で発電するデバイスの測定には、まさにうってつけでした。



素子開発に革命的な一歩



丸本准教授が開発した電荷測定法は、すでに産業界に大きな影響を与え始めています。デバイス素子作成の初期段階で、性能評価ができるようになり、耐久性の高い素子を早期に取捨選択できるようになったのです。これにより開発や改良のスピードアップが期待されており、現在、丸本研究室には企業からの指導依頼や共同研究の申し出が殺到しています。丸本准教授は、「ある材料が何でできているのかを知りたいければ、NMRに分がありますが、電気を通すデバイスとしての性能がどうなのかは、ESRでしかわかりません。有機電子デバイスだけでなく、いろいろな電子デバイスをESRで見たいですね」とESRへのさらなる期待を口にします。流れない電荷を捉えるマイクロの目。その「ユニークな視点」が、電子デバイスの研究開発を、大きく変えようとしています。

丸本 一弘 (まるもと かずひろ)

筑波大学 数理物質系
准教授 博士(理学)

1968年生まれ。1992年 北海道大学理学部卒業。1997年 大阪大学大学院理学研究科 博士課程修了(博士<理学>)。名古屋大学大学院助手を経て、2006年より筑波大学大学院数理物質科学研究科准教授、現在に至る。2013年より物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 外来研究員、産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 客員研究員を兼任。



NMR

インタビュー

モノづくりの守り神 固体NMRが見せる 材料工学の未来

LED、燃料電池、ダイヤモンドライクカーボン…。
今日もなお日本は世界トップレベルのモノづくり技術で、
優れた製品を生み出し続けている。
日本電子の固体NMR技術と、TRCの分析化学者たちの
応用技術が新しい地帯を拓く。



株式会社東レリサーチセンター
構造化学研究部
構造化学第2研究室
崎山 庸子 室長

分析を重視する日本企業

「日本の企業は、本当に分析を大事にされていると思います」
と語るのは、株式会社東レリサーチセンター（TRC）の崎山庸子氏。
核磁気共鳴装置（NMR）を担当するグループを含む研究室のリーダー
を務めている。

TRCは企業、大学などから依頼を受けて、研究開発や生産における
分析・物性評価、調査を行う受託分析企業。1978年に、東レ株式会
社の研究部門から独立。研究部門から独立した受託分析企業としては、
もっとも長い歴史を持つ。

その経緯から、得意としているのはポリマーや高分子の分析で、半導
体やディスプレイ、プリンター、電池、エネルギー、自動車、工業材料、環
境、医薬、バイオなど幅広い分野をカバーする。

トラブルが発生したときなど、その原因を究明するために、分析依頼
が寄せられるケースも多いが、TRCの真価が発揮されるのは、研究開
発段階でパートナーとして機能するときだ。

「良いものができたときに、それでよしとせず、私たちのところに、なぜ
良いものができたのか、構造はどうなっているのか確かめてほしいと相
談に来られます。研究開発の初期から長期的にお手伝いしていること
も多いです」

溶けない物質を測定する固体NMR

NMRには溶液試料用（溶液NMR）と固体試料用（固体NMR）があ
る。TRCでよく使われる固体NMRは、物質全体の分子レベルでの構
造情報を得られる装置だ。およそどんな物質も、溶けるものなら溶か
したほうが分析しやすい。液体であるほうが分析手法の幅が広がり、情
報が得られやすいからだ。だが、ポリマーのなかには溶媒に溶けにくいもの



構造化学第2研究室で利用されている
日本電子製 固体NMR

も多い。また、医薬品などは溶けてしまったら性質が変わってしまうもの
や、構造情報が平均化されてしまうものも少なくない。そこで固体NMR
の出番となる。

たとえば、リチウムイオン電池の分析は、崎山氏が引き受けることの

多い分析対象の一つだ。「思っていたよりも早く劣化して、充放電ができなくなった」「新材料ができた。良い性能が出ているが、その理由は何か」といった相談が多く寄せられる。

リチウムイオン電池の電極内においては、リチウムは通常リチウムイオンや化合物として存在している。だが、劣化すると電子を受け取り一部が金属リチウムとなり、極めて反応性が高く危険なリチウムになってしまう。分析対象がリチウム化合物であるか、金属リチウムであるかを見極めることができるのは固体NMRだけだ。さらに、劣化した成分が何パーセントくらいあるのかという定量的な分析も、固体NMRの得意分野だ。

横串の組織連携で最適な分析メニューを提案

もっとも、リチウムイオン電池の劣化原因の特定はNMRだけでできるものでもない。さまざまな分析手法を組み合わせ、負極、正極、セパレーターのどこで劣化が進んでいるかを特定する。そのために、TRCでは通常は手法ごとに分かれている複数のグループが横串で連携し、最善の分析メニューを提案している。

また、リチウムは、電池を大気中に晒すと激しく発火する恐れもあるため、溶かすことはおろか、大気に触れない状態で解体も測定も行う必要がある。TRCへは、通常電池パックの状態を持ち込まれるが、その解体や対象物の取り出しもTRCのなかに専門のチームがあって安全な分析を実現しているのだ。

ただ分析するだけではなく、故障の原因を突き止めて、開発の段階で、劣化しないものにするにはどうすれば良いかまで提案する。TRCが日本のモノづくりの発展に果たしてきた役割は小さくない。

先進のモノづくりをサポート

近年TRCで手掛けることが多いものの一つが、ダイヤモンドライクカーボン。半導体素材や工具、エンジンのピストンなどの表面に、ダイヤモンドのように硬く、滑らかな膜を成膜し、部品の特性を飛躍的に高めるもので、応用範囲が加速度的に広がっている。

その特性を決めるのは、構造の異なる2種類のカーボンの配合比率だ。固体中の炭素には、導電性のsp²炭素、絶縁体のsp³炭素がある。sp²が多ければグラファイト寄りの、sp³が多くなるとダイヤモンド寄りの性質となり、求められる用途によって、望ましい配分が決まる。

炭素の構造の違いを見分けられ、しかも、それぞれがどれくらい含まれているかを量で確認できるのは固体NMRだけ。崎山氏のもとには、「とても良さそうだが、実際の配合比率はどれくらいか」といった製品の選定にかかわる依頼が増えているという。

それにも増して引き合いが増えているのが燃料電池だ。2014年11月に燃料電池自動車がいよいよ市販となり、市場の大幅な拡大を見越し、素材メーカー、電池メーカー、そして自動車メーカーが、先を争って分析の相談を寄せているという。燃料電池の重要なデバイスである電解質ポリマーは、溶媒に溶けにくく、固体NMRの特長が生きる。

「車に搭載される電池なら、10年はもってほしいところですが、初期のポリマーは本当に劣化が激しく、とても実用化を目指せるものではありませんでした。ここに来て燃料電池車が市販されるのに至った背景にも、ポリマーや触媒の耐久性向上や、触媒を均一に塗布する技術の確

立があります。10年以上前から評価を続けてきた者からすれば、とても感慨深いです」

1mmプローブが切り拓いた新しい地平

崎山氏のチームで主力として稼働しているのが日本電子製の固体NMRだ。

「装置の性能もちろんですが、こんな計測をしたいと日本電子に相談すると、改良案をすぐに用意してもらえます。相談に乗ってくれることがなによりありがたいです。装置ですから調子が悪くなることもありますが、そのときは素早いサービスクリア対応をしてくれます」

2012年には、かねてよりNMRの課題だった多量の試料量を必要とするという点を克服する直径1 mmの極細試料管を用いたプローブ(検出器)も追加され、分析対象の幅は大きく広がった。

たとえばLEDの輝度が低下したので、その原因を究明したいという依頼はこれまでも何度もあったが、LEDに使われる部材はどれも量が少なく、NMRで測定するのは困難だった。しかし、1 mmプローブが登場したことで、LEDの劣化も業務に加えることができるようになったという。

「材料によっては表面だけ、局所だけ劣化しているサンプルも多いんです。1 mmプローブのおかげで、見たいところだけを削り取って分析にかけることができるようになりました。私たちにとって極めて大きな前進です」

今後、TRCでは、人工透析に用いるポリマーをはじめとする医療系材料や、植物に含まれるセルロースやリグニンなどを原料とするグリーンケミストリーに注力していきたいと語る。

「新しい分野は、分析手法もまだ確立していませんから、大学などと連携して、評価メニューを共同で開発していきたいと考えています」

NMRと分析化学者の奮闘が、また新しい世界を見せてくれそうだ。

崎山 庸子 (さきやま ようこ)

株式会社東レリサーチセンター
構造化学研究部 構造化学第2研究室 室長

1999年 大阪大学基礎工学研究科合成化学専攻。修士課程修了。

同年株式会社東レリサーチセンター入社。構造化学研究部に配属後、現在に至る。現在の研究テーマは、固体NMRを用いた分析全般。

燃料電池、リチウムイオン電池、キャパシタ、高分子、医薬品、無機触媒等に携わる。



<SOLUTIONS NEWS No.102 p8-p9からの続き>

EPMAの定量分析の手順と留意点

- 1) 電子光学条件の決定
- 2) 測定元素の決定

3) 測定 X線、分光結晶、バックグラウンド測定位置の決定

測定する元素が決定した後、測定X線、分光結晶(測定チャンネル)、バックグラウンド測定位置を決めなければならない。EPMAでの定量分析(補正法)で用いる X線強度は、ピーク強度からバックグラウンド強度を差し引いた正味 X線強度を用いる。そのため、測定 X線に他元素のX線が重なっていたり、バックグラウンドの測定位置が誤っていた場合、定量結果が悪くなる。

表2は、希土類鉱物の分析条件および定量分析結果である。

定量分析は、定性分析で検出されたO、S、Ca、La、Ce、Pr、Ndについて、通常良く使用する分光器条件(測定 X線、分光結晶、バックグラウンド測定位置)にて、加速電圧 15kV、照射電流 30nAで行った。

	X線	結晶	BG-	BG+		Mass%
O	Kα	LDE1	10	10	O	7.77
S	Kα	PET	4	4	S	9.08
Ca	Kα	PET	4	4	Ca	1.00
La	Lα	PET	4	4	La	28.19
Ce	Lα	PET	4	4	Ce	28.67
Pr	Lα	PET	4	4	Pr	15.55
Nd	Lα	PET	4	4	Nd	14.14
Total						104.40

表2 希土類鉱物の分析条件と定量分析結果

定量結果では、質量濃度の合計が約104%と、100%を超える値を示した。

図6a) に、分析試料のPETの定性スペクトルを示す。

Pr La α にLa L β が、Nd La α にCe L β が重なっており、これらの元素の定量にPETの使用が適していない事がわかる。また、La、Ce、Prのバックグラウンド測定位置が他元素X線と重なる位置にあるため、定量結果のLa、Ceの濃度は実際の値よりも低くなっていると考えられる。

図6b) は、これらのX線をLIFで測定したスペクトルである。

LIFでは、検出位置が高角側でL値が大きいため、分解能が高く、Nd La α とCe L β がほぼ分離できている。Pr La α とLa L β はLIFでも分離できないため、Prの定量には、他の元素のX線が重なっていないPr L β を用いる必要がある事が判断できる。

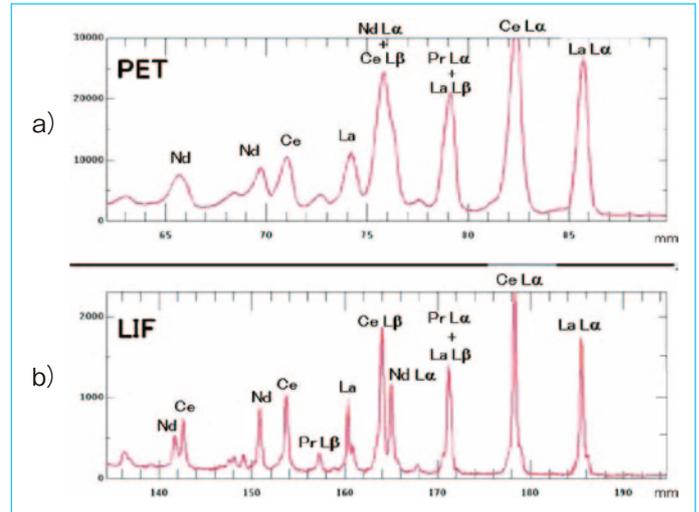


図6 希土類鉱物の定性分析スペクトル

測定X線、分光結晶、バックグラウンド測定位置の条件を適正に選択して定量分析した結果を表3に示す。

修正前と比較すると、X線の重なりを避ける手立てを講じたため Pr、Ndの濃度が減少しており、さらにバックグラウンド位置を適正な位置に設定したために、La、Ceの濃度が増加していることが分かる。

質量濃度の合計も100%に近い結果となっており、表2で示したものよりも、より信頼できる結果であると考えられる。

	X線	結晶	BG-	BG+		Mass%
O	Kα	LDE1	10	10	O	8.27
S	Kα	PET	4	4	S	9.41
Ca	Kα	PET	4	4	Ca	1.26
La	Lα	LIF	4	4	La	32.04
Ce	Lα	LIF	4	4	Ce	31.75
Pr	Lβ	LIF	2	5	Pr	3.97
Nd	Lα	LIF	3	4	Nd	13.50
Total						100.20

表3 修正した分析条件と定量分析結果

定量分析では、分析試料によって、他の元素のX線が測定元素のX線やバックグラウンド位置に重なってくる場合がある。定量分析時には、プログラムに入っているデフォルトの条件や通常使用する条件を単純に使用するだけでなく、事前に定性分析スペクトル等で測定X線やバックグラウンド測定位置を確認しておくことが重要である。

4) 標準試料の選択

標準試料はマトリクス効果の影響を考慮すると、分析試料と組成が近いものを使用する事が望ましい。すなわち、金属試料の定量には金属の標準試料を、酸化物試料の定量には酸化物の標準試料を使用するのが一般的である。

ステンレスの定量結果と使用した標準試料を(表4a)に示す。金属試料に対して金属の標準試料を用いて定量を行うと、定量値のTotalは100%に近く、信頼できる定量結果が得られた。量の多い元素に関して、標準試料を金属から酸化物に変えて再計算をさせた値を(表4b)に示す。FeとCrの定量値が高くなり、定量値が103%となった。さらに、FeとSiの標準試料にFe₂SiO₄を用いると、さらにFeの定量値が高くなり、Totalが106%と、100%を大きく上回る結果となった(表4c)。

これは、分析試料と標準試料の密度が大きく異なり、酸化物の標準試料のX線強度が低めに出たために、Totalが高くなったと考えられる。

a)			b)			c)		
元素	標準試料	定量値	元素	標準試料	定量値	元素	標準試料	定量値
Si	Si	0.716	Si	SiO ₂	0.708	Si	Fe ₂ SiO ₄	0.672
Fe	Fe	69.419	Fe	Fe ₂ O ₃	71.542	Fe	Fe ₂ SiO ₄	74.713
Cr	Cr	23.035	Cr	Cr ₂ O ₃	23.991	Cr	Cr ₂ O ₃	23.991
P	InP	0.011	P	InP	0.011	P	InP	0.011
Mo	Mo	0.434	Mo	Mo	0.434	Mo	Mo	0.434
Mn	Mn	5.022	Mn	MnO	5.022	Mn	MnO	5.022
Ni	Ni	1.123	Ni	NiO	1.169	Ni	NiO	1.169
Cu	Cu	0.158	Cu	Cu	0.158	Cu	Cu	0.158
Total		99.918	Total		103.04	Total		106.17

表4 ステンレス鋼の定量に使用した標準試料と定量結果の関係

したがって、標準試料を選択する際には、できるだけ組成に近いものを選択することが、より良好な結果を得られる事がわかる。

標準試料と分析試料の測定は、基本的に同一条件で行うが、いくつか条件が異なっても問題がない場合もある。必ず同一条件で測定しなければならないものとして、①加速電圧 ②X線の種類 ③分光器と分光結晶がある。

これらの条件を変えてしまうとX線強度とP/Bが変わってしまうため、標準試料の実測値は補正計算に使用することはできない。同一条件でなくても問題のないものは、①照射電流 ②測定時間(ピーク/バックグラウンド)③バックグラウンド測定位置である。相対強度は単位時間、単位照射電流で計算されるため、これらの条件を変えても標準試料の実測値として補正計算に使用できる。特に微量元素測定の際には、大電流、長時間の測定が必要となり、標準試料と同じ条件で測定することは不可能である。

また、バックグラウンド測定位置は、適切な位置であれば、標準試料と異なった位置でも

問題は無い。同じでなくても問題は無いが、注意が必要なものにビーム径があり、大きく変更すると誤差が生じる場合がある。

図7にビーム径とX線強度の関係を示す。

分光結晶の種類や検出位置によって異なるが、

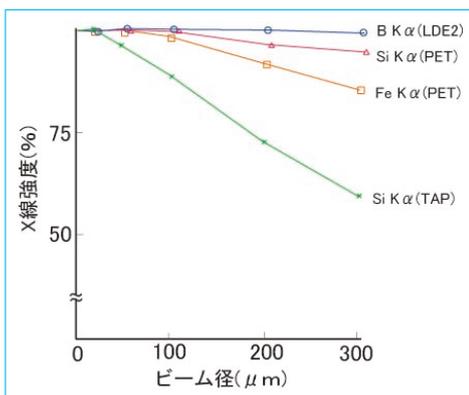


図7 ビーム径とX線強度

一番敏感なSi KαをTAPで測定した場合、ビーム径を20μm以上上げると、ジャストフォーカスの時と比べて、X線強度が直線状に低下する事がわかる。また、200μm以上ビーム径を広げると、X線強度は約25%以上低下している。このため、ビーム径を大きく変更すると誤差が生じてしまうので、一般的にはビーム径の大きさは20μm以内に設定する事が望ましい。

特に、TAPの低角側で検出する元素には注意が必要である。

また、分光結晶の間隔は温度や湿度で変化するため、ピーク位置が微妙に変わることがある。これを避けるためには、標準試料の測定値を取り込む際に、必ずピークサーチを行う事が望ましい。

5) 微量元素定量(CAL元素機能の使用)

EPMAでは微量元素の定量分析も可能である。微量元素を検出するためには大電流で長時間の測定を行う必要があるが、その際には検出器の数え落としの影響を考慮する必要がある。通常、これらの問題の解決の一つとして、CAL元素(計算元素)機能を使用する方法がある。すなわち、主要構成元素を先に定量しておき、その値をCAL元素(計算元素)として入力し、実際には微量元素のみの測定値を用いて、主要構成元素の濃度は決まったものとして補正に加える方法である。このCAL元素機能では、実際に分析できない元素や定量が難しい元素を定量補正に加える事ができるので、より正確な定量値を導き出す事ができる。

結言

以上、前章では定量分析の概要を、後半では基本的な留意点を紹介した。

これらをまとめて、定量分析(ZAF補正法)の流れとそれぞれの留意点を図8に示す。

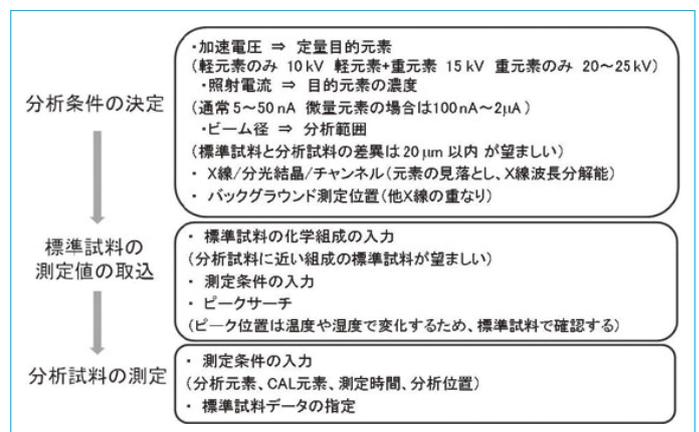


図8 定量分析(ZAF法)の流れと留意点

【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

マススペクトルから構造解析を行う際、クロマトグラム情報を利用することは有用である。特にHPLCクロマトグラムの溶出位置は貴重な情報となる。ODSカラムの特性は、極性の大きい成分から溶出し、疎水性の大きい物質は遅くなる。同族化合物の場合、炭素数の小さい成分(分子量の小さい)から順に溶出する。例えば薬物代謝物の分析では前駆物質を基準にすると、代謝により水酸化された成分や抱合化された代謝物が先に溶出する。アセチル化体などの代謝物は後に溶出する。よって前駆物質を基準にすると溶出位置との比較から代謝物を予測できることになる。LC/MS測定を行うことにより、各成分のマススペクトルと溶出時間から代謝物を決定することができる。

このようにカラムの特性を理解しておく、成分のマススペクトルと溶出時間からスペクトル解析がスムーズになる。ここではマススペクトル解析の観点からODSカラムによる成分の溶出挙動を脂肪酸メチルエステルとオリーブ油のLC/MS分析を例にして考察した。

1. ODSカラムの特性

ODSカラムはオクタデシルシリル基(C₁₈H₃₇Si)で修飾された化学結合型多孔性球状シリカゲルが固定相として充填されたものである。C18カラムと呼ぶこともある。HPLC用のカラムとしては内径4.6φ、長さ15cmのものが使用されている。LC/MS測定を行うときはカラムの流量が0.3mL/min以下と少量に制限されるので、内径2mmや3mmφの細いカラムが使用される。

類似のカラムとしてC4、C8、C30のカラムがある。それぞれ、オクタデシルシリル基に代わり、ブチルシリル基、オクチルシリル基、トリアコンチルシリル基で修飾されたシリカゲルの固定相である。C4、C8カラムについては炭素鎖が短くなり、C18と比較すると、同一溶媒組成の条件で早く溶出する。C30カラムについてはより保持が強くなり、有機溶媒組成を高くて溶出することができる。

ODSカラムを使用して極性あるいは疎水性の大きさを考察すると、例えば親水性の大きいスクロース(砂糖の成分)は水100%の移動相条件下で展開されず分離されない。ナトリウムイオンなどのイオン性の大きい物質も分離されない。ほとんどがポイドボリューム(カラム容積)に相当する時間に流出する。ほとんどのアミノ酸も同じである。アミノ酸の中でもロイシンや芳香環を持つチロシン、フェニルアラニンはODSカラムに保持され、より遅く溶出して来る。

脂肪酸エステルやピレンのような多環式芳香族化合物は水に不溶で有機溶媒に溶けやすい化合物は有機溶媒組成の高い条件下で溶出してくる。このように極性の大きい物質とは水酸基やアミノ基を多く含む物質である。疎水性の高い物質とはアルキル側鎖やフェニル基を多く有する物質と言っても良い。ODSカラムを用いて溶媒グラジェントを行なうことは有機溶媒組成を大きいほうへ変えることであり極性物質から疎水性成分まで広範囲の成分を一斉に溶出する。しかしながらHPLCの溶出位置から疎水性や親水性の程度を論じることができる。関連の物質の分析であれば、溶出位置とマススペクトルから成分の構造を推定することができることになる。

2. 魚油の脂肪酸メチルエステル体の溶出順序

油脂の分析はケン化分解し、脂肪酸メチルエステル体に誘導化してGCやGC/MSで測定し、構成脂肪酸や脂肪酸組成を決定する。分析法が確立されておりLC/MSで行うことは少ないが、脂肪酸の溶出挙動を理解する上では興味深い。

魚油の脂肪酸メチルエステル成分をGC/MSに代わってLC/MSで分析したところ、図-1と2に示すような結果を得た。それぞれ試料イオン

(M+H)とフラグメントイオン69のクロマトグラムとである。フラグメントイオン69はC₅H₉⁺の組成に相当し、アルキル側鎖の存在を示している。(M+H)の試料イオンから全成分を帰属することができた。

クロマトグラム上のピークに記載している数値は相当する脂肪酸の炭素数を示す。例えばステアリン酸メチル(MW298)は炭素数C18の飽和の脂肪酸でありC18:0、オレイン酸は二重結合数1であり、C18:1と表記する。

カラムはODS(4.6mmφ×150mmを4本接続)、流量1mL/min、移動相としてアセトニトリル100%の条件で測定した。図-1に示すように、飽和の脂肪酸であれば炭素数の小さい順に溶出している。すなわち分子量の小さい順である。アルキル側鎖が長くなるほど疎水性が増し、遅く溶出することになる。

魚油には二重結合の異なる不飽和脂肪酸が多く存在し、二重結合の質量は2u異なる。炭素数C18に注目し、試料イオン291、293、295、297、299のクロマトグラムを作成すると、図-2に示すような結果となる。二重結合数の多い成分順に溶出している。質量分析の観点からは、飽和脂肪酸の溶出位置を基準にして不飽和脂肪酸が予測できることになる。その溶出挙動は以下の式で表すことができる。

$$RT = CN - 2\Delta \quad \dots (1)$$

RT: 溶出位置(飽和脂肪酸の炭素数)

CN: 炭素数

Δ: 二重結合数

この式を二重結合数1個のオレイン酸に当てはめると、CN=18、Δ=1でRT=16となり、パルミチン酸(C16)の位置に溶出することになる。リノール酸はCN=18、Δ=2、RT=14でミスチン酸(C14)に、リノレン酸(Δ=3)はRT=12となりラウリン酸(C12:0)の位置に溶出することになる。保持時間22分付近に溶出しているピーク群はC16に相当し、溶出位置からパルミチン酸(C16:0)、オレイン酸(C18:1)あるいはC20:2やC22:4の不飽和脂肪酸の溶出位置に相当することになる。スペクトルを解析するとC20:2、C22:4の脂肪酸は検出されず、オレイン酸とパルミチン酸であった。

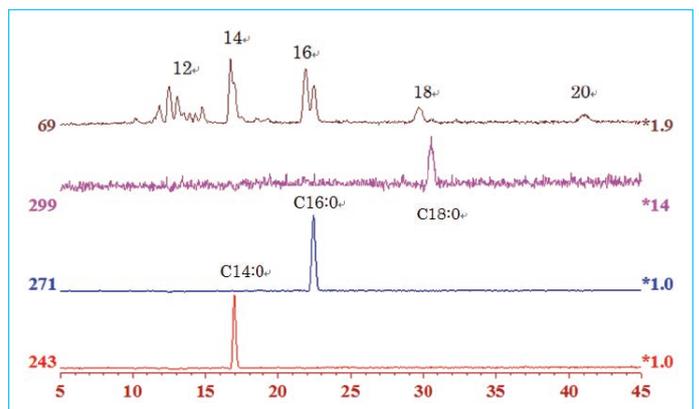


図-1 魚油の飽和脂肪酸メチルの(M+H)のクロマトグラム

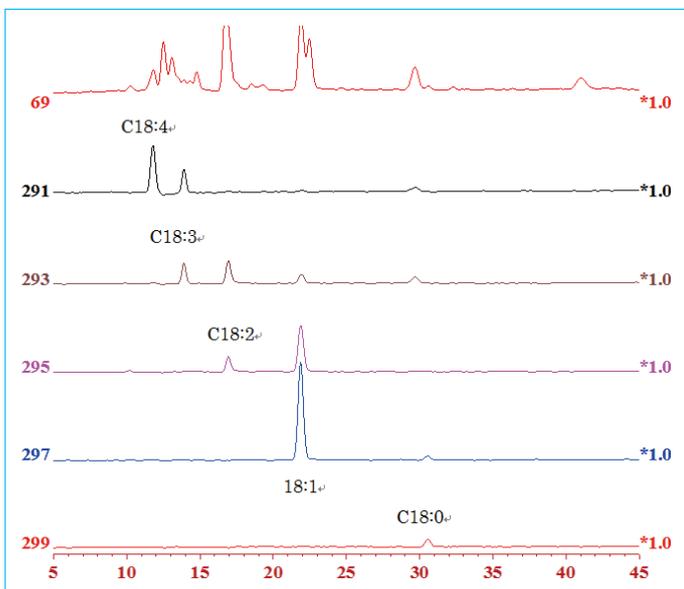


図-2 C18脂肪酸の二重結合数の異なる成分の(M+H)のクロマトグラム

3. オリーブ油の分析

オリーブ油は健康に良いとされ、地中海式食事法では積極的に摂取される食用油である。市販品をLC/MSで測定すると図-3に示すようなトータルイオンクロマトグラムを得た。それぞれのピークのスペクトルを解析すると試料イオンとして(M+H)、(M+NH₄)、(M+Na)が出現し、これらの試料イオンとRCOや(M-RCOO)のフラグメントイオンから構成脂肪酸を評価することができる。9~25分に出ているピークは二重結合数1個が異なる成分であった。測定条件はODS-3 4φ×10cm 流量0.5mL/minの条件である。アセトニトリルとエタノール移動相溶媒を用い、エタノール組成を20分間に50%から100%の条件で測定している。図のピーク上に表記している数値は(1)式のRTに相当する。

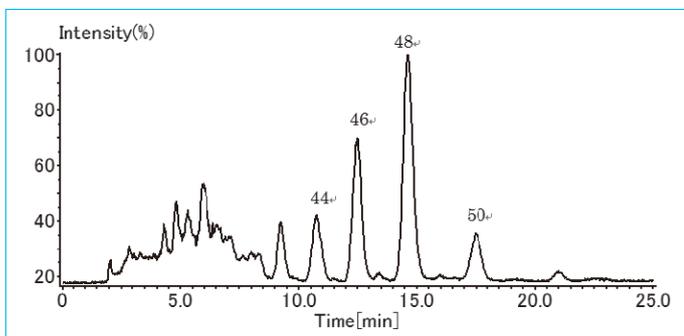


図-3 オリーブ油のトータルイオンクロマトグラム

RT48のピークのスペクトルを図-4、5に示す。複雑なスペクトルではあるが、解析すると混合物の存在を示している。(M+NH₄)の偶数ピークに注目すると850、876、902の3成分が分離されず検出されている。分子量はそれぞれ832、858、884に相当している。分子量の大きさから炭素数はC50、C52、C54のトリグリセリド成分である。それぞれの質量差は26であり、二重結合数1個の違いの成分の存在を示している。最も強いC54の成分に注目すると、構成脂肪酸は3個のC18:1が付いたトリグリセリドに相当して

いる。上式のRTを計算するとC48の飽和の炭素数の溶出位置に相当してことになる。C52は26u差であり、オレイン酸がパルミチン酸に置換され、C50は2個のオレイン酸がパルミチン酸に置換された成分と評価できる。

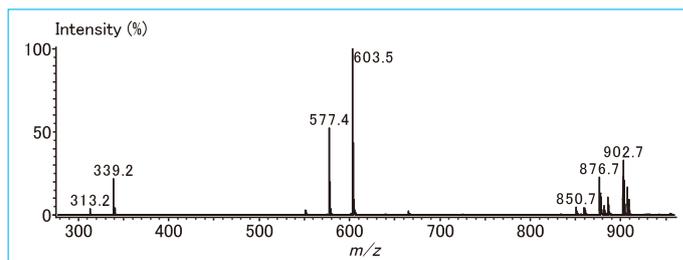


図-4 RT48のマスペクトル

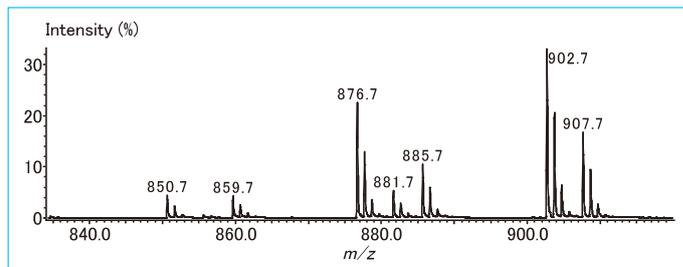


図-5 RT48の分子領域のマスペクトル

TIC上に溶出している主ピークのスペクトルを解析すると、二重結合数が異なる成分である。RT48に注目すると、C54:3であり、11分に出ているピークから順に分子量を求めると880、882、884、886の成分であり、RTは44、46、48、50に相当している。5分前後に出ている成分は、より極性の大きいものが考えられる。スペクトルを解析したところジグリセリンの存在に加えて、TGよりも分子量が大きく、溶出時間からCH₂OHが付加した化合物と推察した。

TIC上のクロマトピークのスペクトルのスペクトルを解析したところ、全ピークについて構成脂肪酸を評価することができた。炭素数(CN)はC50、C52、C54であり、二重結合数が異なる成分であった。RT44、46、48、50の解析結果を示す。前に述べた(1)式を支持する結果であり、それぞれの炭素数の二重結合数が異なる成分が重なって溶出していることが判明した。

RT	MW	CN
44	880, 854, 828	C54:5, C52:4, C50:3
46	882, 856, 830	C54:4, C52:3, C50:2
48	884, 858, 832	C54:3, C52:2, C50:1
50	886, 860	C54:2, C52:1

まとめ

HPLCクロマトグラム情報をMSスペクトル解析に活用するために、ODSカラムによる溶出順序を魚油の脂肪酸メチルエステル体とオリーブ油を例に取り説明した。飽和脂肪酸に限れば、炭素数の小さい順に溶出し、同一炭素数の脂肪酸であれば二重結合数の大きい順に溶出する。これらの化合物の分子量をマスペクトルから評価すると、エチレン側鎖の違いは28u、二重結合数の違いは2u異なり、炭素数の異なる飽和成分と二重結合を有する成分は互いに分離せず重なるが、溶出時間と26u差のスペクトルから、それぞれ個々のピークを帰属することができる。

このように化合物の溶出順序を理解することはスペクトル解析する上で有用である。

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	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		11~12		
	③ 1400標準	2日	基本操作技術の習得	14~15		9~10	
	④ 2100F標準	3日	基本操作講習	20~22	17~19	1~3	5~7 19~21
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	8	6	
	② ウルトラミクロトーム	2日	ミクロトームの切削技法と実習	12~13	9~10	7~8	
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	20~22	17~19	7~9	
	③ W-SEM標準	3日	SEMの基本知識・基本操作	12~14	2~4	1~3	18~20
	④ LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作	15			
	⑤ EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	28~29	29~30	22~23	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		16~17	25~26
EPMA	① EPMA短期	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		14~17	
	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		25~26
	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		27~28

・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	5月	6月	7月	8月
SEM	① W-SEM標準	2日	SEMの基本知識・基本操作				18~19
	② EDS分析標準	1日	JED-2300EDS基本操作				20~21

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	5月	6月	7月	8月	
NMR	初級	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理	7			
		構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習	8			
		定量NMRビギナーズ	半日	定量NMRの基礎知識の整理		11		
	基本	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)		2~3		
		溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)		4		
		固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			22~23	
		拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				27
	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		17		
		NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点		24		
		TOCSY (1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点				7
基本	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作	14~15				
	qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作		12			
	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)		22~23			
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	22		3		
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作			9~10		
基本	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				25	
	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点				21	
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			
	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	27~28			
		Q1500GC基本	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作			15~16	
		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				26~27
	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	29			
		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			17	
	S3000応用(TOF-TOF測定)	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得				28	

・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。

装置	コース	期間	主な内容	5月	6月	7月	8月	
MS	基本	Q1050GC基本	2日	QMSの概要理解と基本操作	27~28			
		Q1500GC基本	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作			15~16	
		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				26~27
	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	29			
		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			17	
	S3000応用(TOF-TOF測定)	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得				28	

- 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。
- 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WCW&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

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

2015年4月発行 No. 103

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

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

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