

ANALYTICAL NEWS

No.089

JEOL

日本電子株式会社



- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 新製品紹介
InTouchScope JSM-6010LA/LV
四重極質量分析計 JMS-Q1050GC
- 技術情報
WDS、EDS分析のための基礎知識…その2
ポリエチレングリコールの
エレクトロスプレー(ESI)イオン化による
質量分析
- 講習会スケジュール

「分析展2011/科学機器展2011」 出展のご報告



社団法人日本分析機器工業会/日本科学機器団体連合会主催の「分析展2011/科学機器展2011」が9月7日(水)～9日(金)の3日間、千葉・幕張メッセで開催されました。

JEOLグループは「JEOLは豊かな未来に、科学で貢献します」をキャッチフレーズに、最新装置の実機展示やラボコーナーを中心に様々なソリューションをご提案する展示で、お客様をお迎えしました。展示ブースの入り口では、電子顕微鏡の実機展示コーナーを設け、ナレーションを通して、世界初となるマルチタッチパネル操作による新型走査電子顕微鏡JSM-6010LAインタッチスコープにiPadを用いた操作向上と運用向上の提案をさせていただきました。さらに、新開発のスーパーハイブリッド対物レンズを搭載したサーマル電界放出形操作電子顕微鏡JSM-7800Fを実機展示し、究極のパフォーマンスを提案いたしました。その他、透過電子顕微鏡JEM-2800では、本社とリモートコントロールでデモンストレーションを行い、操作性向上や液体窒素を用いないEDS100mm²検出器によるハイスループット分析をアピールし、試料作製装置の集束イオンビームJIB-4000も含め、幅広い研究分野に対応す

る解析ツールにご来場の多くのお客様より、多大な関心が寄せられました。

毎回ご好評頂いておりますステップアップラボでは、JMS-S3000、JMS-T100GCV、JMS-Q1050GC、JMS-T100TDの4機種の高質量分析計と、試料処理装置である次世代型ヘッドスペースオートサンプラS-trap HS、スニッフィングGC/MSシステム Aroma Voiceを稼働させ、多種多様なアプリケーションを実演いたしました。また、モニターを用いたアプリケーションの発表は、たくさんのお客様にご高聴をいただきました。

新技術説明会でも、3日間で12テーマを発表し、昨年同様総計1,000名近くの方にご聴講いただきました。

お忙しい中、JEOL ブースおよび新技術説明会に足をお運びいただいた皆様に、厚く御礼申し上げます。

今後も新しい装置のご紹介から様々なソリューションにお応えできる展示を行えるよう努力して参ります。

特別記念キャンペーン

クロスセクションポリリッシャ **まもなく**
販売台数 **1,000台達成!!**

キャンペーン期間 2011年9月1日～2011年12月31日

キャンペーン期間中、本体の新規ご購入と同時に契約で、
ガン クリーニング「CP Care Pack(年間6回の交換)」を
初年度**35万**にて、ご提供いたします。

おかげさまでクロスセクションポリリッシャ販売台数
まもなく 1千台達成!!

お客様に感謝を込めて“特別記念キャンペーン”実施!!
キャンペーン期間 2011年9月1日～2011年12月31日

日本電子株式会社では、
2003年に電子顕微鏡用試料作製装置クロスセクションポリリッシャの販売を開始し、
ワールドワイドで愛顧いただきました。
まもなく販売台数1000台を達成する見込みです。
この際、お客様に感謝を込めて
“1000台達成特別記念キャンペーン”を実施いたします。

2003年 SM-09010
2006年 SM-09020CP
2009年 SM-09010CP
2011年 SM-09020CP

キャンペーン期間中、ご新規に本体と同時契約において、ガンクリーニングの
「CP Care Pack(年間6回の交換)」を初年度**35万**にてご提供いたします。

お問い合わせ: 電子学顕微鏡グループ TEL.042-528-3353
お問い合わせホームページ <http://www.jeol.co.jp> (http://www.datum.jeol.co.jp)

JEOL 日本電子株式会社 TEL.042-528-3353 FAX.042-528-3354

お問い合わせ: 日本電子(株)電子光学機器販促グループ
TEL.(042)528-3353
詳しくはホームページ(<http://www.jeol.co.jp>)からご覧いただけます。

セミナー開催のご案内

■試料作製セミナー

～イオンビームを用いた試料作製の基礎～
と き: 2011年12月1日(木) 13:00～17:00(受付12:30～)
ところ: 総評会館

(千代田区神田駿河台3-2-11 03-3253-1771)
JR中央線・総武線 御茶ノ水駅(聖橋出口) 徒歩5分
営団地下鉄千代田線 新御茶ノ水駅
営団地下鉄丸ノ内線 淡路町駅
都営地下鉄新宿線小川町駅いずれもB3出口直ぐ

講師: 日本電子(株)データソリューション事業部
R&Dビジネスサポート部員

定員 100名
参加費 ¥10,500円(消費税込)

■EDS/WDSセミナー 中級者のための

と き: 2012年1月24日(火) 13:00～17:00(受付12:30～)
ところ: 総評会館

(千代田区神田駿河台3-2-11 03-3253-1771)
JR中央線・総武線 御茶ノ水駅(聖橋出口) 徒歩5分
営団地下鉄千代田線 新御茶ノ水駅
営団地下鉄丸ノ内線 淡路町駅
都営地下鉄新宿線小川町駅いずれもB3出口直ぐ

講師: 日本電子(株)データソリューション事業部
R&Dビジネスサポート部員

定員 150名
参加費 ¥10,500(消費税込)

●お問い合わせは

日本電子(株)データソリューション事業部
ソリューションセールス本部
企画管理グループ 山本 修裕(やまもと のぶひろ)まで
TEL.042-526-5095 FAX.042-526-5099
ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)にて、
セミナー日程を掲載しています。

*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。

2011 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング開催《第30回記念》

EPMAおよび表面分析に関する応用技術、解析法などを紹介させていただく場として、また、多くの分野でお使いのユーザー様の応用データを交えた発表を聞ける場として、大変好評を得ています「EPMA・表面分析ユーザーズミーティング」は今年の開催で、第30回を迎えました。東京での開催、大阪(含む京都)での開催とも「第30回」、30年間続けてきました。これはひとえにユーザーの皆様からの暖かいご支援の賜物と感謝致しております。今回のユーザーズミーティングでは30回を記念して、各界で著名な先生方をお招きして、特別講演をお願い致しました。

2011 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング特別講演

『ちりもつもれば感星になる 「実験室の宇宙」から「はやぶさ2」まで』

東京大学大学院 理学系研究科 地球惑星科学専攻

教授 永原 裕子 先生
助教 橘 省吾 先生

『X線分析装置の小型化と高感度化

-および全反射X線光電子分光と低真空SEMの応用-』

京都大学大学院 工学研究科 教授 河合 潤 先生

『四半世紀先の科学技術立国を見据えて今すべきこと』

東京大学 工学部/工学系研究科

工学部長/工学系科長 北森 武彦 先生

『光触媒の現状と将来の課題』

東京理科大学

学長 藤嶋 昭 先生

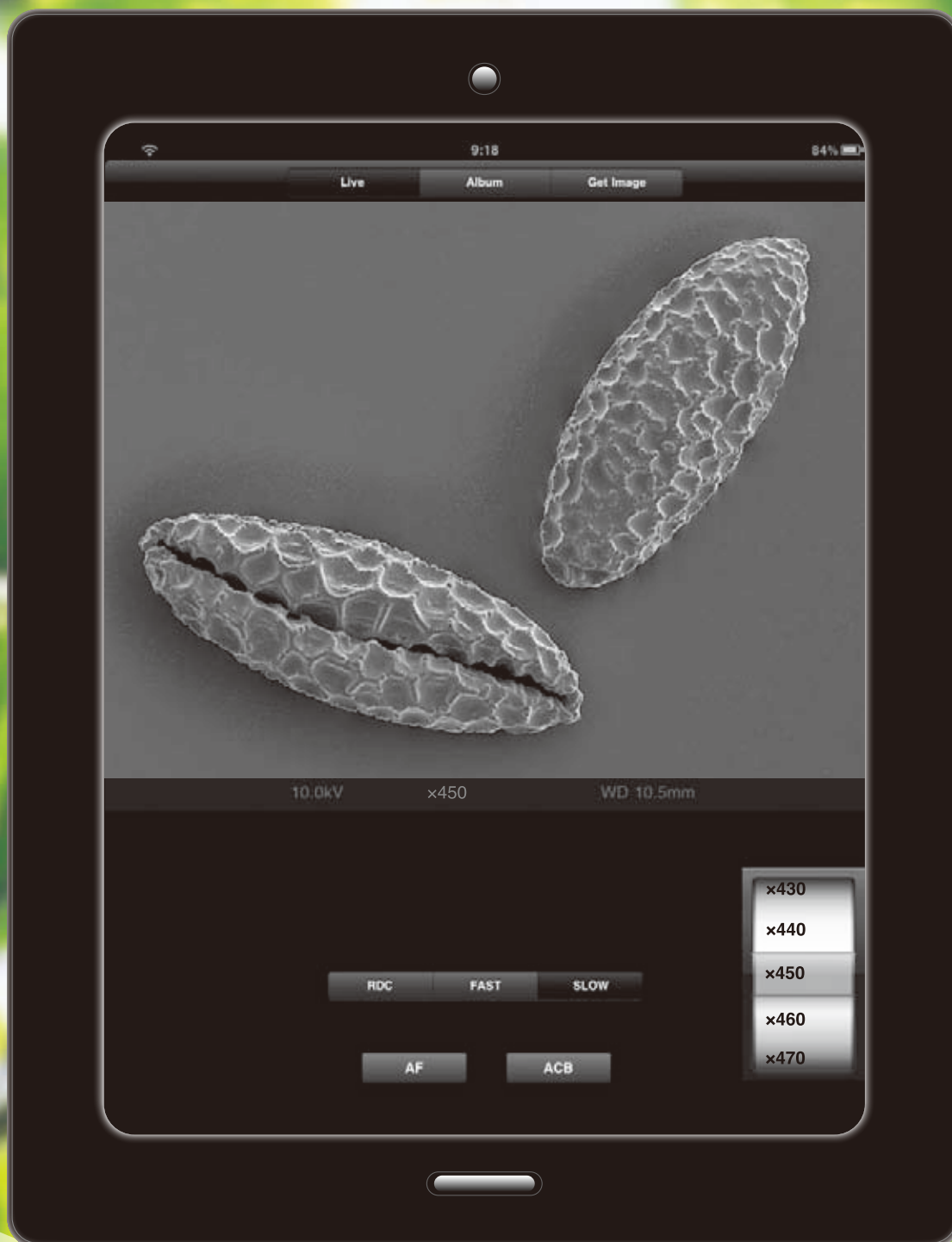
『軟X線分光法による溶液および固体表面の軽金属イオンの状態分析

-LiからAlまで-』

福岡大学 理学部

教授 脇田 久伸 先生





画面ははめ込み合成です。

この写真は、ユリの花粉を電子顕微鏡で撮影したものです。



ら新しいSEMのスタイル

Scope JSM-6010LA/LV

思わず使いたくなる最新の操作画面

短時間に習得できるタッチパネル操作、わかりやすく迅速に操作ができます

どこにでも設置できる簡便さ

AC100Vコンセントのみ、冷却水不要、パソコンをワイヤレス接続できます

研究用の高性能

必要な機能はすべて標準組込です

保守は簡単

EDS用液体窒素不要、電子銃フィラメントは、プリセンタで調整不要です

In TouchScope



パソコンでもワイヤレス操作が可能



詳しくは、JSM-6010の
カタログをご請求ください。

請求先

電子光学機器販売促進 G/MI マーケティング G
TEL : (042)528-3353

MS
新製品紹介

すべては

JEOL

四重極質



JMS-Q1050GC
Ultra Quad GC/MS

お客様の満足のために

量分析計 JMS-Q1050GC

JMS-Q1050GCは、質量分析計分野で半世紀近い実績を誇る日本電子が開発した四重極質量分析計です。『優れた耐久性』に加え、独自開発によるDrawing lensにより更なる高感度化を実現しました。

さらに、操作性に優れた簡便なソフトウェアと容易なメンテナンス性を兼ね備えたJMS-Q1050GCは、お客様の分析をフルサポートします。



広い濃度範囲に対応したダイナミックレンジ

試料中に含まれる測定対象物質の濃度差が大きい場合には、その濃度差に応じて測定条件を変更せざるを得ないケースがあります。クラス最高の大きさを誇る双曲形四重極を搭載したJMS-Q1050GCでは、イオンの許容量が大きく、結果としてイオン量に対する広いダイナミックレンジを実現しました。これにより、測定対象物質の濃度による条件変更を行わずに測定することが出来、濃度差のあるサンプルに威力を発揮します。

さらに双曲形の四重極は、優れたイオン透過性を有し、特に高質量領域での感度向上を実現しています。その上、四重極部の温度を高い精度で制御することにより、 m/z 軸安定性を格段に向上させました。

長期間安定した高感度

大量のキャリアガスが検出部に流入すると、ノイズの増加を招き、結果的に感度の低下につながります。そこで、JMS-Q1050GCの検出器部分に新たに開発した技術「Drawing lens(ドローイングレンズ)」を導入することで、ノイズを極限まで減らし高感度化を実現しました。

さらに、Newフィラメントの採用によりフィラメントの長寿命化を実現し、ランニングコストの低減に成功しました。また、デュアルフィラメント構造の採用により、装置のダウンタイムを最小限に抑え、長期的に装置の高感度を維持することが可能となります。四重極が大きいことにより、一度に大量のイオンを四重極へ導入することができるJMS-Q1050GCは高感度分析を可能にした技術の一つです。

迅速且つ容易なメンテナンス性

● 装置メンテナンス時間の短縮

以前よりご定評いただいているシンプルな構造のイオン源にさらなる改良を加え、デュアルフィラメントを搭載しながらも、イオン源チャンバーの着脱には一切の工具は必要ありません。多検体の分析で最も汚れるイオン化室が短時間で洗浄可能です。また、シンプルな構造のため、イオン源の再組み立てを間違える心配はありません。

● 消耗品交換時期の表示

記録ノートは必要ありません。

ソフトウェアが消耗品の使用状況を記録していますので、セプタムやガラスインサートなどの交換時期はソフトウェアが自動でお知らせします。

使いやすさを追求したシンプルな操作性

● シーケンスプログラムによる一括処理

測定シーケンス画面では、装置全体の操作をスケジュールとして登録することが可能です。これにより、例えば、装置が完全に停止している状態から真空排気を行い、装置の調整を行った後測定を行い、取得したデータを所定の条件で処理した後に装置を自動で停止させるなどのように、一連の作業を無人で行うことができます。スケジュール可能な項目は7つにカテゴリー分けされており、スケジュールの登録はメニューから項目を選択するだけです。さらに、各項目について処理開始の日時を設定することが可能ですので、装置の稼働状況をより効率よく管理することが可能となります。

信号の発生と原理

加速電圧と特性X線の発生領域

特性X線を発生させるためには、入射電子は殻内の電子を殻外にはじき出さなければなりません。この電子を殻外にはじき出し、元素毎のX線を発生させるために必要となる最小の加速電圧を臨界励起電圧と呼びます。実際の分析では、ある程度のX線強度を得るには臨界励起電圧の2倍以上の加速電圧を設定することが望ましい。各元素の臨界励起電圧を表1に示します。

| 元素記号 | 臨界励起電圧 (kV) | 元素記号 | 臨界励起電圧 (kV) |
|--------|-------------|--------|-------------|
| (K) | | (K) | |
| (K) | | (K) | |
| (K) | | (K) | |
| (LIII) | | (LIII) | |
| (K) | | (MV) | |
| (MV) | | (LIII) | |
| (LIII) | | (MV) | |
| (LIII) | | (LIII) | |
| (MV) | | (MV) | |

表1. 各元素の臨界励起電圧 (kV)

EPMAおよびSEM-EDSは微小領域の分析ができることが大きな特徴ですが、微小介在物、薄膜等を分析する時など、空間分解能を把握することが重要となります。各信号の発生領域のモデルを図1に示します。ここで d_0 は入射電子のプローブ径、 Z_0 は電子の拡散領域の広がり、 Z_m はX線の発生領域の広がり、 Z_c はX線発生領域の広がり Z_m (μm)に関して次のような式を与えています。

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_k^{1.7})A/\rho Z$$

(V_0 :加速電圧 [kV]、 V_k :臨界励起電圧 [kV]、 A :原子量、 ρ :密度 [g/cm³]、 Z :原子番号)

分析領域の広がり、主に加速電圧、試料密度等に依存し、通常の場合では0.5~5 μm 程度となります。一方、二次電子は試料からの脱出深さが浅く、その発生領域の深さは通常10nm程度とされています。したがって、二次電子像の分解能はX線分析の空間分解能よりはるかに良いため、二次電子像で観察できる微小部(粒子等)全てが、正確にX線分析ができるわけではないことに注意する必要があります。

なお、電子の拡散領域 Z_0 は試料密度と加速電圧によって決まりますが、ノモグラムを用いると、この電子線拡散領域から分析時のX線発生領域を簡単に推測することができます。分析領域の算出ノモグラムを図2に示します。ノモグラムは上から分析箇所(試料)の密度、加速電圧、拡散領域のスケールに別れています。分析箇所の平均密度が分かれば、その値を基点値とします。その基点値から実際に測定に使用する加速電圧値を直線で結ぶと、その試料内での拡散領域 Z_0 を知ることができます。また、基点値から分析する元素の臨界励起電圧を直線で結ぶと Z_0 のうち、X線が発生しない領域(図1の Z_0 と Z_m の間に相当)が分かるため、これらの値から電子線の拡散領域とX線の発生領域が推測できます。鉄鋼中のマンガン(Mn)を加速電圧20kVで測定した場合を図2に示します。試料密度 $\rho 7.9$ [g/cm³]から、使用する加速電圧20kVに直線を引くと、 Z_0 は約1.4 μm となります。マンガン(Mn)の臨界励起電圧は6.54 kVなので、試料密度 $\rho 7.9$ [g/cm³]から6.54kVに直線を引くと、X線の発生しない領域は約0.2 μm となります。

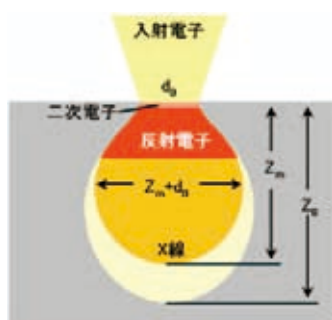


図1. 各種信号の発生領域

この場合のX線の発生領域 Z_m は $Z_m = 1.4 - 0.2 = 1.2$ [μm]程度となります。したがって、この例では1 μm 以下の領域のみを分析したい場合には、加速電圧を下げる等の対策が必要になります。

この場合のX線の発生領域 Z_m は $Z_m = 1.4 - 0.2 = 1.2$ [μm]程度となります。したがって、この例では1 μm 以下の領域のみを分析したい場合には、加速電圧を下げる等の対策が必要になります。

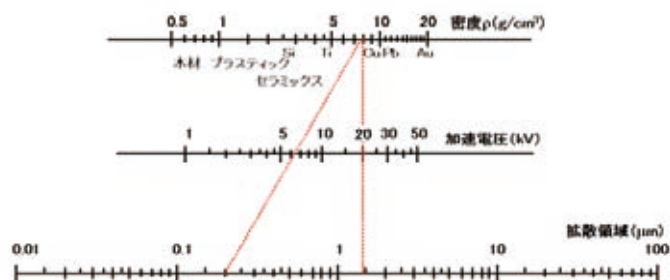


図2. 分析領域の算出ノモグラム

WDSの基礎

WDSの概要

WDSとは波長分散型X線分光器(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)のことです。EPMAは試料室部分に放射状にこのWDSが複数取り付けられるようになっており、試料の位置(Z軸)合わせ用の光学顕微鏡が電子線の光学軸と同軸になるように構成されています。分光器の概要を図3に示します。分析箇所(特性X線の発生源)に対して分光結晶と検出器が半径Rのローランド円と呼ばれる円周上に位置するように機械的に移動する機構になっています。

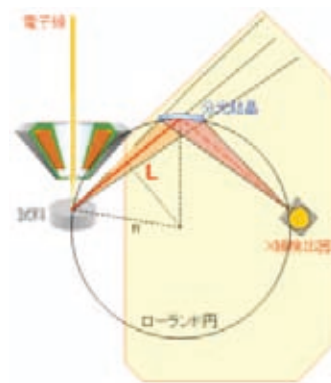


図3. WDSの概要

試料から発生したX線は分光結晶において回折されて検出器に集光されます。検出されたX線は計数部で計数されて電気信号、最終的にはスペクトルとして取り扱われます。X線検出器は2種類あり、低エネルギーのX線はアルゴン・メタンの混合ガス(PRガス)を用いたガスフロー型比例計数管で、高エネルギーのX線はキセノン(Xe)の封入された比例計数管で計測しています。図4にガスフロー型比例計数管を示します。計数さ

EDSの基礎

のための基礎知識…その2

れたX線は横軸を波長値に対応したL値としてチャートに表示され、同定された結果としてピーク部分に元素名が表示されます。

分光結晶と分光器の概要

分光結晶とは決まった格子面間隔を持つ、入射X線を回折するための結晶です。結晶による回折の現象を図5に示します。X線が面間隔dの分光結晶に入射角 θ で入射した時、各格子面の光路差 $2d\sin\theta$ に等しい波長(またはその整数分の1)を持つX線が射出角度 θ で回折されます。これをブラッグの回折条件と言います。分光結晶の入射角度 θ を変え、前述の検出器に導くことにより、特定波長のX線を検出することができます。

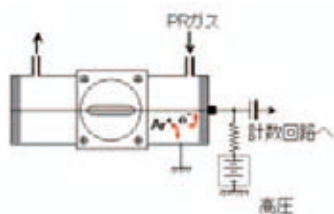


図4. ガスフロー型比例計数管の概要

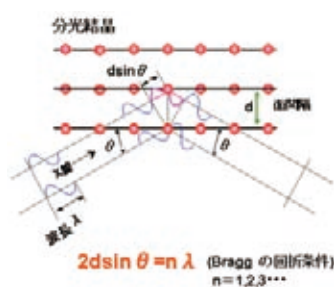


図5. 分光結晶の概要

分光器で使用されるローランド円

の概要を図6に示します。効率よく特性X線を検出器へと集光するために、分光結晶は湾曲分光結晶が用いられています。結晶の面間隔dは固定であるため、様々な波長のX線に対応するためには入射角 θ を変える必要があります。このため、WDSではX線発生源と分光結晶の距離Lを変えながら同時に入射角 θ を変えています。この時、WDSはX線の発生源、分光結晶、検出器がローランド円上に配置されるように、駆動機構が設計されています。このLは装置の幾何学的条件から $L=2R\sin\theta$ で表

されますが、先のブラッグの法則が $2d\sin\theta=n\lambda$ であることから、 $L=R\cdot n\lambda/d$ とすることができます。R、dが既知の条件ではL値を計測することにより波長を知ることができ、元素を特定することができます。

L値の短い部分では低角度側の短波長のX線を検出し、L値の長い部分では高角度側の長波長のX線を検出します。このように分光結晶は入射角度を変えながら直線上を移動します(図7)。

分光器の機械的な制約から、1種類の分光結晶では測定できるX線の波長の範囲に制限が生じるため、面間隔d値の異なる分光結晶を複数用いて分析可能なX線の波長領域をカバーしています。図8に主な分光結晶の種類と測定できる元素の範囲を示します。このように、通常、4~5種類の分光結晶を用いることで全元素の波長範囲をカバーし、これらを複数の分光器に割り当てることで同時に分析作業が進行できるようにしています。なお、1つの分光器には一般的に2枚の分光結晶(裏表で使用)をセットすることができます。

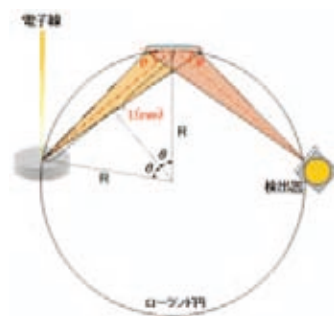


図6. ローランド円の概要

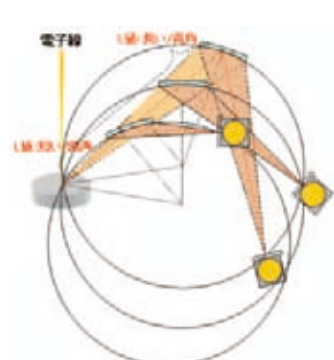


図7. 分光器駆動の模式図

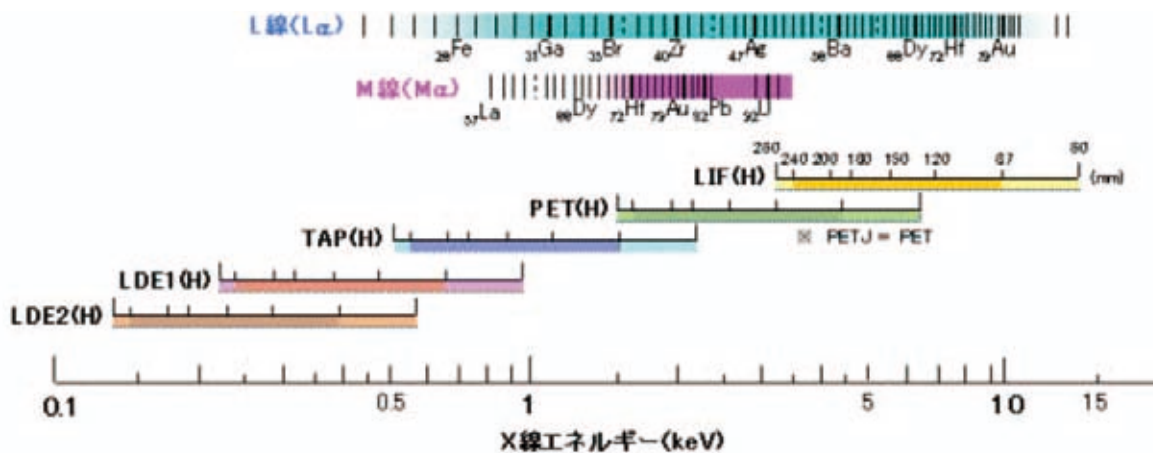


図8. 主な分光結晶と分析対象元素

ポリエチレングリコール(PEG)は界面活性剤や医薬品などその原料として使用されている。その化学構造は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ を単位とするポリマーである。質量分析ではその構造や平均分子量が評価されている。

ここでは平均分子量の異なるPEG200、400、600、1000、1540の正イオンESIスペクトルを検討し、出現したスペクトルを評価した。その結果、平均分子量の異なるPEGのスペクトルはオリフィス電圧に依存し、イオン化条件を最適化することにより平均分子量を示す明瞭なスペクトルを得ることができた。

1.ESI(Electrospray ionization)

ESIは質量分析のイオン化のひとつで、毛細管の先端に出てきた液滴に高電圧を与えるると対極に向かってイオン電流を形成する。この現象をイオンスプレーとかエレクトロスプレーと呼び、多価イオンスペクトルを与え、分子量1万を超えるタンパクの分析に評価された。特徴は多価イオンのみならずプロトン付加イオンを生成し、ソフトなイオン化を与える。

そのイオン化の形態はLC/MSインターフェースに適しており、多量の移動相溶媒を除くために、HPLCからの溶出液を窒素ガスとともに噴霧し、脱溶媒室を設けるなど工夫されている。

図-1に弊社の装置JMS-T100LP(飛行時間型質量分析計)に搭載されているESIイオン源の模式図を示す。大気圧の条件下でHPLCからの溶出液を窒素ガス(ネブライジングガス)とともに対極のオリフィスに平行に装置の上部から下方へ噴霧している。この装置ではESIイオン化効率を高めるために補助的に脱溶媒ガス(窒素)を設けている。噴霧部の先端のニードルには2~3kVの高電圧が印加されており、HPLCからの溶出液は効率よくイオン化される。生成したイオンはオリフィス1の細孔を通して吸引され、リングレンズ、オリフィス2、イオンガイドを通り、質量分析計で計測される。リングレンズとイオンガイド部はオリフィスと呼ばれる細孔を通して隔離され、それぞれロータリーポンプ(RP)とターボポンプ(TMP)で排気されている。

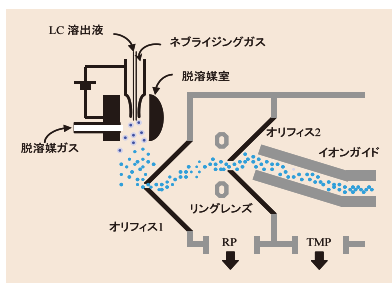


図-1 JMS-T100LPの
エレクトロスプレーイオン源

ESIで生成するイオン種を考察すると、目的の試料由来のイオンに加えて、噴霧で除かれなかった溶媒に由来するイオンがある。さらにはその空間に存在する不純物に由来するイオンやナトリウムなどの金属カチオンが出現する。これらは正、負イオンで存在し、プロトンやカチオンが付加した1価イオン、さらには2、3量体イオンなど複雑なイオン種を形成している。分子量が大きくなると2価イオンなどの多価イオンが出現する。

試料の分子量関連イオンを得るためには溶出液の流量、試料濃度や脱溶媒室温度、またオリフィスやリングレンズに印加する電圧条件など種々のパラメータを最適化している。

その結果、試料(M)由来のイオンとして、正イオンであればプロトン付加(M+H)、(M+Na)、(2M+H)イオンなどがある。負イオンであれば(M-H)、(2M-H)、(M+Cl)などのイオン種が出現する。プロトン付加(M+H)やナトリウム付加(M+Na)などの分子量関連イオンの出方は試料の極性や塩基性度など試料の特性に依存している。

Na^+ や Cl^+ の存在は溶媒中に存在する不純物であり、ppmオーダーの微量のイオンが影響を与えている。スペクトル解析では試料の特性を知り、試料由来の分子イオン種を見極めることが重要になってくる。

2.実験

PEG200、400、600、1000、1540のメタノール溶液(濃度20~40ppm)を200 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量条件下に10 μL を導入して正イオンスペクトルを得た。オリフィス、リング、イオンガイドなどの電圧条件はバックグラウンドイオン413(ジオクチルフタル酸エステルのナトリウム付加イオン)のピークで質量分解能、イオン強度を最適化した。

測定質量範囲は20~2000で測定した。質量100以下のイオンも解析に必要なために低質量のイオンにも注目した。

測定条件

- 装置:JMS-T100LP
- イオン化:正イオンESI
- オリフィス2電圧:10V
- リング電圧:10V
- 脱溶媒室温度:250 $^{\circ}\text{C}$
- ニードル電圧:2.5kV

3.結果

図-2にPEG200のスペクトルを示す。オリフィス1の電圧50Vで測定した。スペクトルは44uごとに出現し、解析すると質量数195、239、283、327の(M+H)⁺に加えて217、261、305、349に(M+Na)⁺を与えた。それぞれn=4、5、6、7のオリゴマーの分子量に相当し、平均分子量200に相当したスペクトル分布を示している。45、89、133、177は脱水由来のフラグメントイオンでH-(CH₂CH₂O)_nの構造でn=1、2、3、4のオリゴマーイオンに相当している。質量45は末端の(HCH₂CH₂O)⁺を示している。

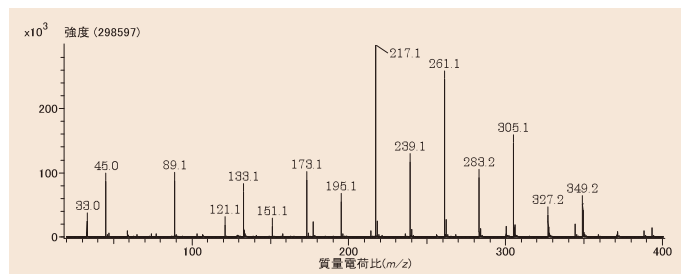


図-2 PEG200のESIスペクトル

PEG400、600、1000と分子量が大きくなるに従い、(M+H)よりも(M+Na)のピークが強く出現し、質量45、89などのフラグメントイオンの強度は低下した。これらのフラグメントイオンは(M+Na)よりも(M+H)イオンから分解していると推察される。

次にPEG1540のスペクトル(オリフィス1電圧50V)検討したところ、期待に反し質量570と750付近に分布を与えた。解析したところそれぞれ3価と2価イオンと推察した。そのスペクトルを図-3に示す

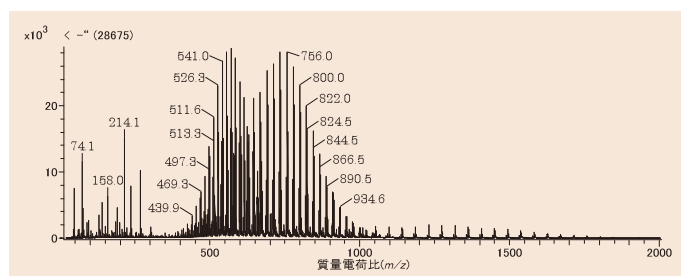


図-3 PEG1540のスペクトル(オリフィス1電圧:50V)

クトロスプレー(ESI)イオン化による質量分析

分析があれば解決いたしますー

a) 2価イオン群

最も強い質量750付近に分布のあるスペクトルを解析すると734, 756, 768と22u毎に等間隔に出現している。それらのスペクトルを精査すると例えば756.0に注目すると、右隣のピークは756.5と757.0で1u内に2ピークが存在している(図-4)。

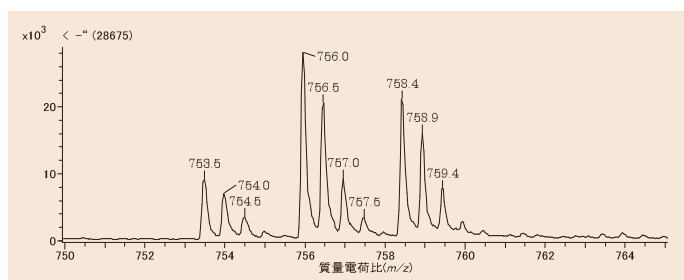


図-4 PEG1540の2価イオンスペクトル(n=33オリゴマーを示す)

それぞれ1価スペクトルの同位体スペクトルに由来するピークであり、これらのピークは2価イオンと判定した。また756.0の左右の753.5, 758.4のピークについては、その質量差は1価イオンに換算すると5uであり、ナトリウムとアンモニアの分子量差に相当している。そのためアンモニアとナトリウムイオンの存在を考え、解析したところ753.5, 756.0, 758.4はそれぞれ(M+2NH₄)²⁺, (M+NH₄+Na)²⁺, (M+2Na)²⁺と帰属した。2価イオン753.5について分子量を計算すると次のようになる。

$$MW = (753.5 \times 2) - 18 - 18 = 1471$$

同様に質量756.0と758.4について計算すると一致した分子量であった。これらのイオンはn=33のオリゴマーに相当している。

b) 3価イオン群

図-3で質量570付近のスペクトルに注目すると質量541, 555.7, 570.3, 585などのピークが14.7uごとに等間隔に出現している。わかりやすく質量554のピークを精査すると554, 554.3, 554.7と1uの中に3ピークが出現している。

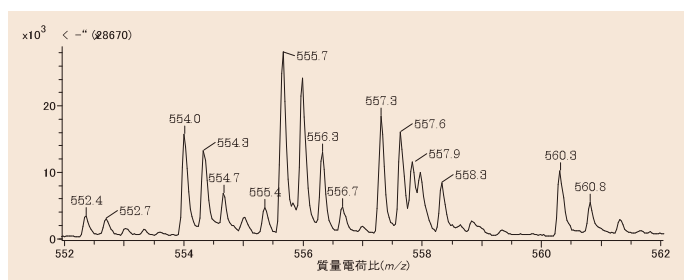


図-5 PEG1540の3価イオンスペクトル(n=36オリゴマーを示す)

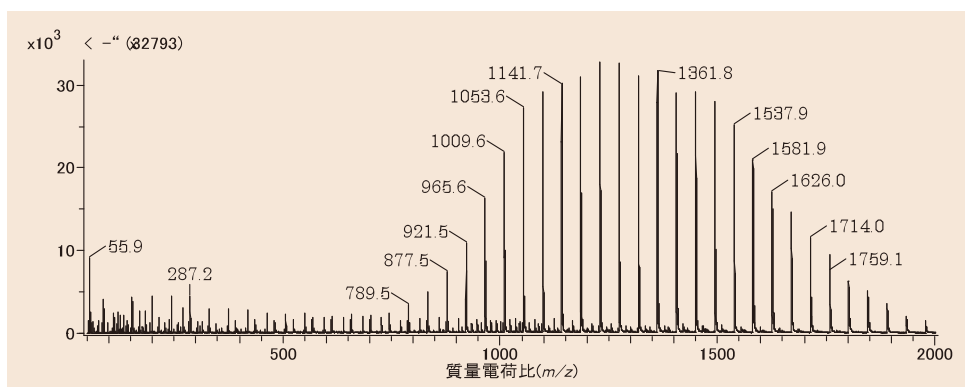


図-6 PEG1540の1価イオンスペクトル(オリフィス1電圧: 250V)

1価の分子量関連イオンの同位体ピークから由来しており、2価イオンの時と同様に3価イオンと断定した。質量555.7の左右にも554.0, 557.3の3価イオンが出現している。1価イオンで計算すると、その質量差は5uであり、ナトリウムとアンモニアの分子量差に相当している。解析すると554, 555.7, 557.3はそれぞれ(M+Na+2NH₄)³⁺, (M+2Na+NH₄)³⁺, (M+3Na)³⁺と帰属することができた。

質量555.7について分子量を3価イオンとして計算すると次のようになる。

$$MW = (555.7 \times 3) - 23 - 23 - 18 = 1603.1$$

同様に質量554と557.3について計算すると一致した分子量を与えた。これらスペクトルはn=36のオリゴマーに相当している。

アンモニア付加イオンはアセトニトリル溶媒を使用したときに現れることがある。ここではメタノール溶媒を使用しており、試料中の不純物か、また移動相で酢酸アンモニウムを用いることがあり、これが残存スペクトルに影響を与えたと思われる。

c) 1価イオン群

オリフィス-1電圧を50Vから徐々に高めていくと、先ず170Vで完全に3価イオンが消失し、1価のイオンが増えた。200Vの条件で測定すると2価イオンが減少し、さらに250Vまで高めて測定することにより2価イオンのピークは完全に消失し、1価イオン(M+Na)のピークのみとなり、分子量分布を示す明瞭なスペクトルを与えた。図-6に示す。

個々のスペクトルを精査すると質量範囲600以上についてはPEGの(M+Na)で帰属できた。質量600以下の199, 243, 287, 331, 375などのピークについては解析したところ、44uごとに出現しており、脱水由来の[(CH₂CH₂O)_n+Na]の構造の質量で一致した。PEGのフラグメントイオン45, 89, 133, 177などのピークも出現しており、全ピークを帰属することができた。

おわりに

PEG200やPEG400などの低分子量成分のESIスペクトルは(M+H)⁺や(M+Na)⁺のピークを与えるが1540のように分子量が大きくなると2, 3価のイオンが出現し、複雑なスペクトルを与えた。精査すると、これらの2, 3価イオンはアンモニア、ナトリウムイオン付加で形成していることが判明した。ペプチドやタンパクのESIスペクトルはプロトン付加のイオン種(M+nH)ⁿ⁺で多価イオンを形成することが多い。ポリエチレングリコールの分子組成は酸素を含んでおり、プロトン付加よりもアンモニアやナトリウムのようなカチオン種が付加することにより安定化して、多価イオンを生成すると考えられる。

スペクトル強度はオリフィス-1電圧に依存し、最適化することにより、分子量分布を示す明瞭なスペクトルが得られた。

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)データム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)TEM操作の基礎と原理 | 1日 | TEMに携わる方の入門コース | | | |
| | | (2)1011標準 | 2日 | TEMの基礎知識と操作技術 | | | 19-20 |
| | | (3)1400標準 | 2日 | 基本操作技術の習得 | | 8-9 | |
| | | (4)2100F標準 | 3日 | 基本操作講習 | | 14-16 | |
| 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 | | 5 | |
| | | (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 | | 6-7 | |
| | | (3)IS試料作製 | 2日 | ISによる各種薄膜試料作製 | | | |
| SEM | 基本 | (1)6700F FE-SEM標準 | 3日 | FE-SEMの基本操作 | | 14-16 | 15-17 |
| | | (2)7000F TFE-SEM標準 | 3日 | TFE-SEMの基本操作 | 16-18 | | 11-13 |
| | | (3)6510/6610SEM標準 | 3日 | JSM-6510/6610 SEM基本操作 | 8-10 | 7-9 | 17-19 8-10 |
| | | (4)LV-SEM標準 | 1日 | LV-SEM基本操作 | 11 | | 20 |
| | | (5)EDS分析標準 | 2日 | JED-2300EDS基本操作 | 21-22 | 26-27 | 26-27 23-24 |
| | | (6)CP試料作製* | 2日 | CPIによる断面試料作製技法と実習 | 24-25 | 21-22 | 24-25 21-22 |
| FIB | 基本 | (1)JIB-4000標準 ^{New} | 2日 | FIBの基本操作 | | | |
| | | (2)JIB-4501標準 ^{New} | 3日 | SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作 | | | 23-25 |
| | | (3)JIB-4601F標準 ^{New} | 3日 | SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作 | | | 20-22 |
| | 応用 | (4)TEM用試料作製 ^{New} | 2日 | FIBによるTEM用試料作成と試料ピックアップの過程 | | | |
| EPMA | 基本 | (1)定性分析標準 | 4日 | JXA-8000シリーズEPMA基本操作 | 29-12/2 | | 24-27 |
| | | (2)定量分析標準 | 2日 | JXA-8000シリーズ定量分析基本操作 | | 5-6 | 30-31 |
| | | (3)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 | | 7-8 | 1-2 |

*全く新しい断面試料作製法で従来までのFIB法、機械研磨法よりも精度の高い断面が簡単に得られます。

・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行います。

・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 | 11月 | 12月 | 1月 | 2月 | | |
|-----|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|---------------------|-------|-------|-------|----|
| NMR | 基本 | (1)ECA/ECX/ECSシリーズ | 3日 | 1D/2Dの ¹ H、 ¹³ Cの基本操作 | | 6-8 | | 7-9 | |
| | | (2)ECA/ECX/ECSシリーズ(Delta V5.0) | 3日 | 1D/2Dの ¹ H、 ¹³ Cの基本操作 | 15-17 | | | 11-13 | |
| | | (3)NMRビギナーズ | 2日 | NMR装置の基礎知識の整理 | | | | | |
| | NMR | 応用 | (1)NOESY (1D&2D) | 1日 | NOE測定知識の整理と確認 | 24 | | | |
| | | | (2)NOESY (1D&2D)(Delta V5.0) | 1日 | NOE測定知識の整理と確認 | 22 | | | |
| | | | (3)NMR緩和時間測定 | 1日 | 緩和時間測定と注意点 | | | | |
| | | | (4)NMR緩和時間測定(Delta V5.0) | 1日 | 緩和時間測定と注意点 | | | | |
| | | | (5)固体NMR (Delta) | 2日 | 固体NMR測定基本操作 | | | | |
| | | | (6)固体NMR (Delta)(Delta V5.0) | 2日 | 固体NMR測定基本操作 | | | | |
| | | | (7)DOSY (Delta) | 1日 | DOSY測定と注意点 | | | | 28 |
| | | | (8)DOSY (Delta)(Delta V5.0) | 1日 | DOSY測定と注意点 | | | | 29 |
| | | | (9)qNMR (Delta) | 1日 | qNMRの概要・測定操作 | | 15 | | |
| | | (10)多核NMR測定 | 2日 | 多核測定のための知識と基本操作 | | | 26-27 | | |
| | (11)多核NMR測定(Delta V5.0) | 2日 | 多核測定のための知識と基本操作 | | | 24-25 | | | |
| | (12)No-D NMR | 1日 | No-D NMRの概要・測定操作 | | | | | | |
| MS | 基本 | (1)T100LC/CS/LP基本 | 2日 | T100LPシリーズの基礎解説と基本操作 | | | | | |
| | | (2)T100GC基本(WinXP) | 2日 | T100GCの基礎解説と基本操作(WinXP) | | | 25-26 | | |
| | | (3)T100GC基本(Win7) | 2日 | T100GCの基礎解説と基本操作(Win7) | 16-17 | | | | |
| | | (4)Q1000GCMKII基本 | 2日 | MSの基礎解説と定性・定量測定 | 8-9 | 14-15 | | | |
| | | (5)Q1000GC(K9)基本 | 2日 | MSの基礎とK9の定性・定量測定 | | | 12-13 | | |
| | | (6)Q1050GC基本 ^{*New} | 2日 | QMSの概要理解と基本操作 | 16-17 | 20-21 | 25-26 | | |
| | | (7)MStation基礎 | 3日 | MS700の基礎解説と低分解能測定 | | | | | |
| | | (8)GC/MSビギナーズ | 1日 | GC/MSの基礎知識 | | | 19 | | |
| | MS | 応用 | (1)T100GC(FD)(WinXP) | 1日 | T100GC FDの基礎解説と基本操作 | | | 27 | |
| | | | (2)MS700/800定量 | 3日 | MSの基礎的なSIM測定 | | | | |
| | | | (3)MS-700精密質量測定 | 1日 | EI/FABの精密質量測定 | | | | |
| | | | (4)Q1000GC MKII CI/DI | 1日 | 化学イオン化および直接導入による測定 | | | | |
| | | (5)Q1000GCMKII定量応用 | 1日 | Escrimeの応用操作 | 10 | 16 | | | |
| | | (6)Q1050GC定量応用 ^{*New} | 1日 | Escrimeの応用操作 | 18 | 22 | 27 | | |
| | | (7)Escrime基礎 | 1日 | Escrimeの基本操作 | | | | | |
| | | (8)Escrime応用 | 1日 | Escrimeの応用操作 | | | | | |
| | | (9)ヘッドスペースStrap | 1日 | H.S.法によるVOC分析 | | | | | |

●qNMR(Delta) コースを新設しました。定量的NMR測定の解説と実習を行います。

●「GC/MSビギナーズコース」と「NMRビギナーズコース」では、装置に関する基礎知識の解説を行います。操作実習は行いません。

●NMR応用コースは、ECA/ECX/ECSシリーズ(Delta)対象です。その他の装置の基本と応用コースについては別途お問い合わせください。

●各コースの詳細については、ホームページをご参照ください。

講習会のお申し込みは

日本電子(株)データムソリューション事業部
ホームページにての受付をご利用下さい。

ホームページ <http://www.datum.jeol.co.jp>

電子光学機器・計測検査機器・分析機器講習会のお問い合わせは

日本電子(株)データムソリューション事業部

R&D企画推進室 R&Dビジネスサポート部 講習受付まで

TEL 042-544-8565 FAX 042-544-8461



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、大豆インキを使用しています。

JEOL
ANALYTICAL NEWS

2011年10月発行 No. 089

編集発行/日本電子(株)データムソリューション事業部

ご意見・ご質問・お問合わせ

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・横浜(045)474-2181

名古屋(052)581-1406・大阪(06)6304-3941・関西応用研究センター(06)6305-0121・広島(082)221-2500

高松(087)821-0053・福岡(092)411-2381

データムソリューション事業部

サービスサポート：

東京(042)526-5020・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>

<http://www.datum.jeol.co.jp>

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