

# ANALYTICAL NEWS

JEOL

No.091

日本電子株式会社



- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 製品紹介
  - ・EPMAワークステーションシステムII
  - ・SEMリモートサポートのご案内
- 新製品紹介
  - 新型卓上SEM JCM-6000
- 技術情報
  - ・土壌中ダイオキシン類の異性体パターン<sup>1</sup>の統計学的考察
  - ・Spiral TOFを用いた合成ポリマー構造解析
- 講習会スケジュール

# 『PV EXPO2012 第5回国際太陽電池展』出展のご報告



PV EXPO2012 第5回国際太陽電池展が2012年2月29日(水)～3月2日(金)まで東京ビッグサイトにて開催され、日本電子は2年ぶりに参加致しました。この展示会は太陽電池展のみならず「国際二次電池展」「国際水素・燃料電池展」など、エネルギーにかかわる六つの展示会が併設展として開催されており、出展社総数は1,468社、3日間合計で来場者数93,497人を数える非常に活気のある展示会となりました。

弊社ブースではiPadからも操作のできる走査電子顕微鏡「JSM-6010LA InTouchScope」や、どこにでも持ち運びできかつ簡便に分析のできるハンドヘルド蛍光X線分析装置「DELTA シリーズ」の実機を展示し、また電池に関わる様々な分析技術についてパネルを展示致しました。

## 〈パネル展示内容〉

- トランスファーベッセル
- FE-SEMによるエコマテリアル解析 (EBSDによる結晶学的評価)
- 大気遮断スライドカバーホルダー
- オージェ電子分光装置によるLiイオン電池材料におけるLiマッピングと化学状態分析

- FE-SEMを用いた使用済みLiイオン電池材料の評価
- TEM用大面積SDDの開発と応用
- LED電極膜形成
- ナノ粒子合成・球状化・粉末改質
- 高分解能飛行時間型質量分析計による有機EL材料の分析
- ESRを用いた材料評価
- NMRによるリチウムイオン電池用電解質のイオン速度解析

昨年からのエネルギー安定確保問題を受け、今年のPV EXPOはこれまで以上に熱気に満ちていました。また、この分野における韓国や中国の勢いを実感させられた展示会でもありました。これからもJEOLは様々な分野におけるソリューションの提供でお客様のお手伝いをしてまいります。

また、弊社技術資料の中にご興味を持たれた内容がございましたら、最寄りの支店までお問い合わせください。

弊社ブースにお立ち寄り頂きましたお客様には心より御礼申し上げます。



## アナログSEM画像をDigital化します

# S-Scan Image

走査電子顕微鏡用小型外部表示装置

- アナログSEMの画像を簡単な操作でDigital化実現
- 写真用フィルムを不要とします
- CRTに代えてPC画面で、画像調整が可能です
- 取り付け作業も容易にできます
- 別置きPCでもDigitalシステムを構築できます

名称	型式	定価
S-Scan 基本標準構成	S-Scan Image	560,000*
ノートPCモデル	S-Scan Image 2	850,000*
デスクトップPCモデル	S-Scan Image 3	690,000*

\*：納入調整費を含む定価

### デスクトップPCモデル

PC(HP Compaq 6000 Pro SF/CT)相当品  
CPU：Intel Core2 Duo プロセッサ E7500 (2.93GHz)、  
Mem:4GB、HD:160GB、  
光学ドライブ：スーパーマルチドライブ、17型TFTモニター

### ノートPCモデル

PC(LATITUDE XT2)相当品  
CPU：Intel Core2 Duo プロセッサ SU9600 (1.60GHz)、  
Mem:3GB、HD:80GB、光学ドライブ：スーパーマルチドライブ

### ■主な仕様

取込画素数：640×480 画像諸調：256(8ビット)  
画像ファイル形式：BMP、JPG

### ■構成(基本標準構成)

NTSC-LAN Unit 1式 接続ケーブル 1式  
S-Scan標準ソフトウェア 1式

### ■対象SEM本体

JSM-5400/JSM-5400LV/JSM-5410/JSM-5410LV/  
JSM-5800/JSM-5800LV  
<以下はアタッチメントFIS装着装置が対象>  
JSM-5200/JSM-5200LV/JSM-5300/JSM-5300LV/  
JSM-5310/JSM-5310LV

### ■S-Scan Imageシリーズ

S-Scan Image 基本標準構成  
S-Scan Image 2 専用Note PC (Windows7取付金具付)  
S-Scan Image 3 デスクトップPC

お問い合わせ先:

ソリューションビジネス本部 ソリューション営業部  
TEL:042-526-5098

**アナログSEM画像をDigital化します**

## S-Scan Image

走査電子顕微鏡用小型外部表示装置

1. アナログSEMの画像を簡単な操作でDigital化実現
2. 写真用フィルムを不要とします
3. CRTに代えてPC画面で画像調整が可能です
4. 取り付け作業も容易にできます
5. 別置きPCでもDigitalシステムを構築できます

お客様の希望により表示部を左右どちら側にも取付け可能です。また、アナログCRTをそのままご利用いただき、PCシステム設置もできます。

高解像度 / 高機能のご要求にはDIGI CAPTURE(SUP-7707)



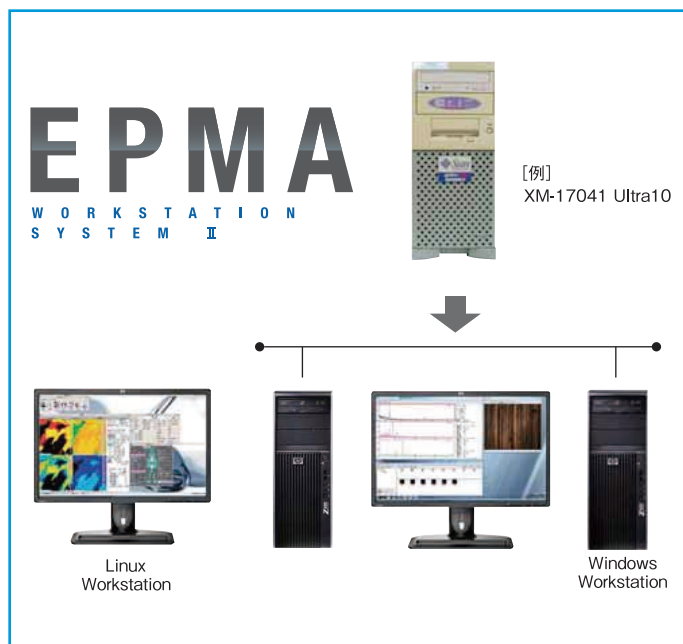
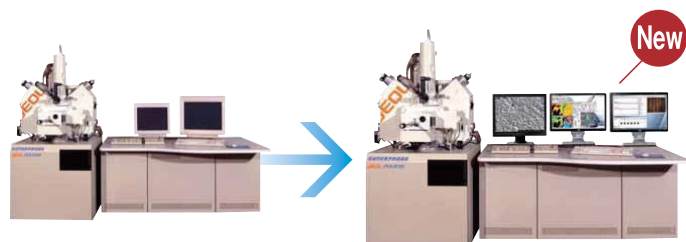
# EPMAワークステーションシステムⅡ

**JEOL**

**JXA-8100/JXA-8200/JXA-8500F アップグレードシステム**

JXA-8100/8200/8500Fアップグレードシステムです。  
現在ご使用されているワークステーションが使用できなくなった場合などに更新をお勧めいたします。

- EPMAワークステーションⅡは、LinuxワークステーションとWindowsワークステーションを併用いたします。
- Linuxワークステーションでは、EPMA基本ソフトを使用します。
- Windowsワークステーションでは、OM像表示/EPMAデータビューワーによるデータ処理/PCプリントサーバーによる印刷/データバックアップなどを行います。



## ● EPMAデータビューワーを使用してデータ処理が可能です。

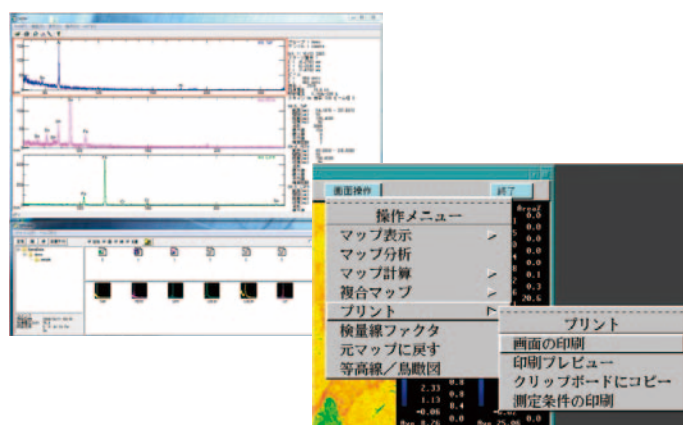
WindowsワークステーションにてEPMAデータ処理を行うEPMAデータビューワーが標準で構成されています。

## ● 印刷はPCプリントサーバーを使用して行います。

使用するプリンターはWindows対応のプリンターが使用できます。また、印刷および印刷プレビュー表示のほかにPCクリップボードへのコピーが可能です。

## ● OM像はWindowsワークステーションで表示します。

## ● データバックアップが安価なメディアを使用して簡単に済みます。



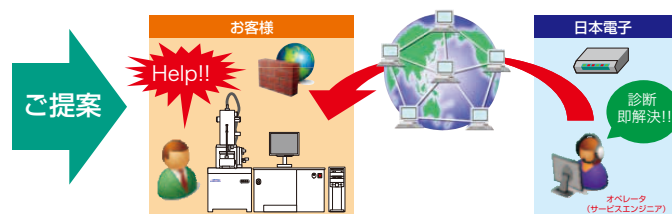
## ■仕様

モデル	HP製Z400/CT Workstation 相当品
CPU	インテル® Xeon® プロセッサー(2.66 GHz)
OS	Red Hat Enterprise Linux およびWindows® 7 Professional
HDD	500GB Serial ATA
RAM	2GB DDR-3 SDRAM
光学ドライブ	16倍速スーパーマルチドライブ
ディスプレイ	22型TFTカラー液晶モニター
EPMA基本ソフトウェア	XM-17350 LBSW LINUX基本ソフト

お問い合わせ先:日本電子(株)データソリューション事業部  
フィールドサービス本部 EOサービス部 EO管理グループ  
TEL:042-526-5074

## お客様の装置をリモートサポートで支援

- 装置の操作方法や設定方法が分からない。
- 装置の性能が出ているか不安。
- トラブル状況をコールセンターに電話で正しく伝えられない。  
また、伝えるのに時間がかかる。 など…



インターネット回線を利用し、お客様がご使用している装置のパソコン画面、マウス、キーボードを共有して

## リアルタイムにお客様の問題点を解決するサービスです。

## リモートサポートの接続

- お客様には、インターネットに接続できる環境を用意していただきます。
- リモートサポートの接続は、オペレータに指示されたURLにインターネットエクスプローラでアクセスしていただくだけ。



## セキュリティ、安全性

- SSL\*暗号化プロトコルを利用。
- 全てのネットワーク通信で256bits AES\*通信を利用。  
⇒改竄、盗聴防止

\*SSL (Secure Sockets Layer) は、セキュリティーを要求される通信のためのプロトコル

\*AES (Advanced Encryption Standard) は、米国政府の新世代標準暗号化方式

- キーボード/マウス制御、ファイル転送などの重要な機能については、お客様の同意を得てから作業を行います。
- リモートサポート中は、必ずお客様に立ち会っていただきます。
- リモートサポート中にお客様の機密データを保護する方法を提供予定。

## リモートできること

## ①画面共有

- リアルタイムでお客様の画面を見る事ができます。  
装置の状況を的確に診断し、対策を指示する事により、問題点を素早く解決する事ができます。

## ②描画

- お客様の画面に矢印や丸などの描画を行う事ができます。  
コミュニケーションや詳細な情報を伝える事ができます。

## ③ファイル転送

- オペレータとお客様の間でファイル送受信ができます。  
問題が発生したファイルの取得や修正をする事で問題点を素早く解決する事ができます。

## ④ビデオ/音声チャット

- オペレータ側にはマイク、カメラを用意します。  
お客様にはビデオや音声を利用してトラブルを解決する事ができます。

## ⑤チャット

- テキストによるチャットが可能です。  
音声やビデオが利用できない環境でのお客様とのコミュニケーションは、テキストチャットを利用します。

※③～⑤対応検討中

## 日本電子のリモートサポート概要

## サポート内容

- 故障確認・解析
- 簡単な取扱い説明

## 対象となるお客様

保守契約を締結されているお客様で、『利用同意書』に同意いただいたお客様

## ご注意点

アプリケーション手法、依頼分析等は本サービスには含まれません。  
リモートサポートは保守契約で締結された機器に限らせていただきます。

## リモートサポート 画面例



お問い合わせ先:

ソリューションビジネス本部 ソリューション営業部  
TEL:042-526-5098



# JEOL

## 新型卓上



# JCM-6000

Natural & Humanistic

### より直感的な操作を実現

分かりやすい操作画面に加え、  
タッチパネル操作でさらに直感的に

### 豊富な機能

高真空/低真空モードの切り替えが可能  
傾斜回転モーター駆動ホルダー\*使用で  
様々な角度から試料を観察

### クイックレスポンス

迅速な装置の立ち上がり  
高真空/低真空モードの切り替えもワンタッチ

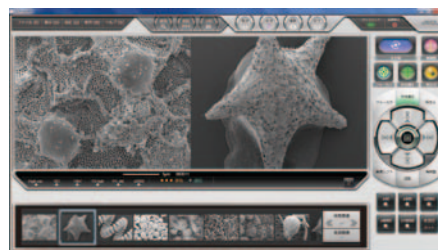
### Easyメンテナンス

電子銃フィラメントはウェーネルト一体型で交換も簡単  
オートガンアライメント機能付き

### より直感的な操作を実現



分かりやすい操作画面に加え、タッチパネルでさらに直感的に操作できるようになりました。



### デュアル画面表示

ライブ画像と保存された画像を並べて表示することができます。  
画像を比較しながら観察することができます。



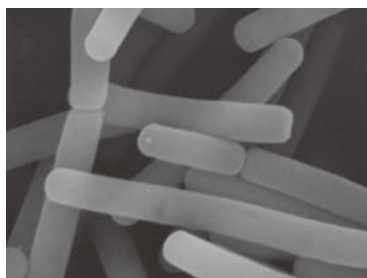
### オート機能

軸調整、フォーカス、スティグマ、コントラスト/ブライツネスの機能別オート機能に加え、ワンタッチで画像を表示できる全自動機能が装備されています。

### 豊富な機能

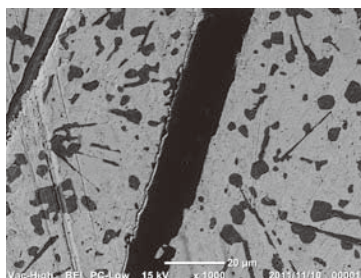
#### 高真空/低真空モードが標準機能

高真空モードで鮮明画像を、低真空モードで無処理での観察が可能です。



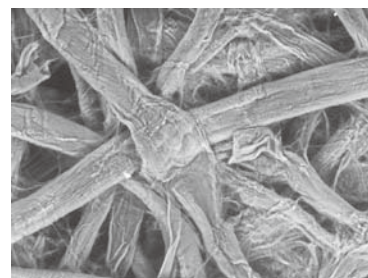
#### 高真空モード

二次電子像 撮影倍率 ×20,000  
試料:ヨーグルト菌



#### 高真空モード

反射電子像 撮影倍率 ×1,000  
試料:ウッドメタル



#### 低真空モード

反射電子像 撮影倍率 ×540  
試料:ろ紙

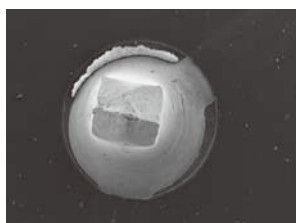
# 操作 スタイリッシュでコンパクト

## 走査電子顕微鏡 JCM-6000

回転・傾斜ホルダを使用することで様々な角度から試料を観察できます。傾斜をつけることで試料の立体的な情報が得られます。

※ 傾斜回転モーター駆動ホルダーはオプションです。

### 傾斜回転モーター駆動ホルダー ※

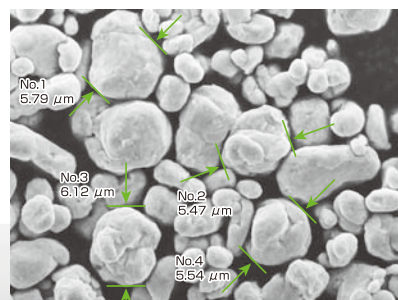


傾斜0° 撮影倍率 ×45 試料:基盤



傾斜45° 撮影倍率 ×45 試料:基盤

### 測長



2点間測長機能つきです。結果を画像およびcsv.データで保存できます。

# JEOL

## クイックレスポンス

装置は電源を入れた3分後には使用可能になります。試料をセットして扉を閉じるだけで真空排気を開始します。排気が完了後は全自動で画像が表示されます。



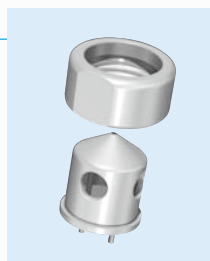
低真空への切り替えもワンタッチで迅速に行えます。

## Easyメンテナンス

### フィラメント

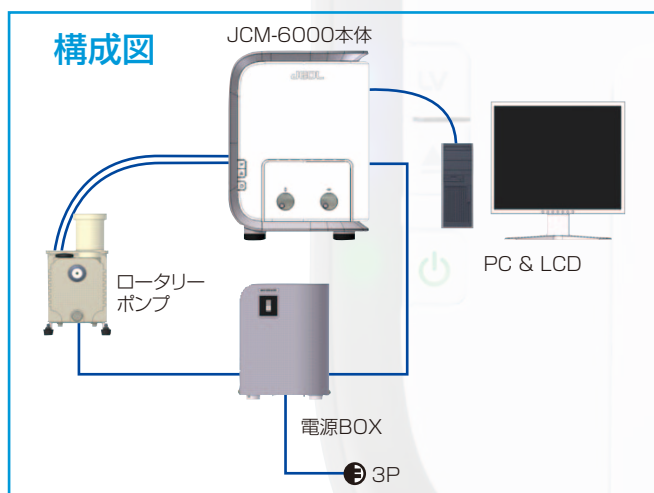
フィラメント交換が簡単にできます。JCM-6000の電子銃は、フィラメントが一体となったカートリッジの交換のみで、クリーニングやフィラメントの中心合わせは必要ありません。短時間に簡単確実にフィラメント交換をすることができます。

フィラメント・ウェネルト一体型グリッド ▶



### 軸調整

フィラメント交換後や条件設定を変更した後は、軸調整が必要になります。この軸調整が行われていないと鮮明な画像を得ることが困難になります。JCM-6000では、フィラメント交換後の軸調整もオートで行われます。



## 主な仕様

倍率	二次電子像 ×10 ~×60,000 / 反射電子像 ×10 ~×30,000 (画像サイズ128 mm×96 mmにて)
画像モード	二次電子像、反射電子像
加速電圧	二次電子像5 kV 10 kV 15 kV(3段) / 反射電子像10 kV 15 kV(2段)
フィラメント	フィラメント・ウェネルト一体型 / グリッドの小型電子銃
試料ステージ	X-Y手動式 X: 35mm Y: 35mm
最大試料寸法	70 mm径 50 mm高
ファイル形式	BMP、TIFF、JPEG
コンピュータ	PC:デスクトップPC / OS:Windows®7
モニター	23形ワイドモニター(タッチパネル式)
排気系	完全自動、TMP: 1台、RP: 1台

## 主なオプション

- 傾斜回転モーター駆動ホルダー 傾斜: -15° ~ +45°、回転: 360°
- EDS



## 緒言

第二次インドシナ戦争中の1962年から71年までの間、米軍は当時の南ベトナム、ベトナム共和国領土の12%にも及ぶ範囲に渡って7200万リットル以上の枯葉剤を主に空中より撒布した。これによって210万人以上の住民が直接浴びたと推測されており、戦争終了後40年近くたった今日でも枯葉剤に混在していた2,3,7,8-TCDDによる健康影響は世代を超えて懸念されている<sup>(1)</sup>。城戸照彦金沢大学医薬保健学域保健学類教授らは、2002年よりダイオキシン類(DXNs = PCDD/DFs)による健康影響に関する疫学研究をベトナム厚生省10-80委員会(現ハノイ医科大学10-80Division)と共同で行っており、地元住民から採取した母乳、血清、および皮下脂肪といった生体試料中のDXNs濃度と健康影響指標として一連の生化学検査結果との関連について検討してきた<sup>(2)</sup>。本報告では視点を変え、2002年から2007年にかけて行われた調査の対象地であった枯葉剤(オレンジ剤)撒布地区、非撒布地区の土壤サンプル中のDXNs濃度を測定したデータを基に、撒布地区における土壤中DXNsの異性体パターンを統計的手法で調べ、撒布地区の主要なDXNs発生源の推定を試みた。その結果、興味深い知見が得られたので報告する。

## 対象と方法

オレンジ剤撒布地区としてベトナム中央部Quang Tri省Cam Chinh地区(CC)を選定し、非撒布地区は同じ中央部でも北緯17度線(かつての南北分断した軍事境界線)以北側である北ベトナム(旧ベトナム民主共和国)の南部に位置するHa Tinh省Cam Phuc地区(CP)を選定した(Fig 1)。土壤サンプル採取は2002年5月に両地区において、30m<sup>2</sup>のエリア内で地表より深さ20cmのコアサンプルを10地点で採取し、200ml用採取瓶に詰めたものを1サンプルとした。この方法で最終的にCC、CPからそれぞれ17サンプル、6サンプル採取した。DXNs分析に関する一連の前処理およびGC/HRMSによる実測定は、石川県保健環境センター環境科学部にてHP6890/JMS-700Dダイオキシン専用装置を用いて行われた。解析法に関しては、まずDXNs異性体ごと(PCDDs:9種、PCDFs:11種)に2地区間の平均の差の検定を行い、CCとCPとの各異性体濃度の差について調べた。さらに、CCの土壤サンプル中の20種の異性体の濃度値をZスコアで表し、0としたCPの平均値からの「ずれ」を全異性体一同に並べてCCのDXNs異性体パターンとして示した。そしてこの「ずれ具合」によって表



現される撒布地区の異性体パターンの特徴とそれに関連する特異的な異性体を調べた。なお、解析法についての詳細は、同様の手法で母乳サンプル中のDXNs異性体パターンを解析したTawara et al. (2011)<sup>(3)</sup>を参照されたい。

## 結果

CCとCP土壤サンプル中のDXNs異性体の各濃度の平均をTable 1に示す。CC、CPいずれも高濃度の異性体は7,8塩化であった。2,3,7,8-TCDDに関しては、CCとCPとはそのレベルが1桁も異なり(CC = 0.35 pg/g dw, CP = 0.04pg/g dw)、CPでは20種の異性体のうち、最低濃度であった。この結果を踏まえ、CCの土壤中DXNsの異性体パターンを調べた。Fig 2に土壤サンプル中のDXNs各異性体濃度のZスコアの平均値と95%信頼区間を示したが、いずれも20ある異性体濃度のZスコアの平均値からの「ずれ具合」は決して均一ではないことが明らかになった。そこで毒性等価係数(TEF)が設定されている異性体を中心にZスコアを用いてクラスター分析を行い、CCの土壤中DXNsの異性体パターンに影響を及ぼす異性体の特定を試みた。クラスター分析により求められた樹形図を基にZスコアの95%信頼上限が2標準偏差以上の異性体で構成されているクラスターをZスコアの値の昇順に並び変えたものをFig 3に示す。これにより各クラスターは、高塩素系のDXNs異性体(6-8塩化PCDDs/DFs)で構成されていることがわかる。こうした特徴の中で、2,3,7,8-TCDD、および1,2,3,7,8,9-HxCDFはCPの平均値からのずれ具合が最も大きいクラスター(5.5 > Zスコア ≥ 2)に分類され、最も特異的なDXNs異性体としてオレンジ剤撒布地区の土壤中に存在していることが判明した。

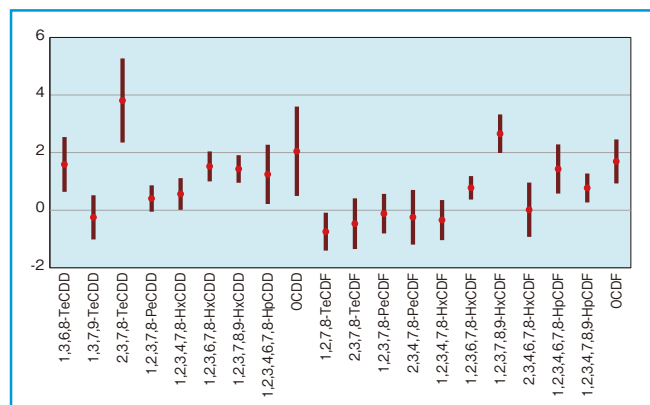


Fig 2 Quang Tri省Cam Chinh地区土壤サンプル中のDXNs各異性体のZスコアの平均値と95%信頼区間

異性体	平均値	(95%信頼区間)	
2,3,7,8-TeCDD	3.8	(2.3-5.3)	} 5.5 > Zスコア ≥ 2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.7	(2.0-3.3)	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.2	(0.2-2.3)	} 3.5 ≥ Zスコア > 0
OCDD	2.0	(0.5-3.5)	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.5	(1.0-2.0)	} 2 ≥ Zスコア ≥ 1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.4	(1.0-1.9)	
OCDF	1.7	(0.9-2.5)	} 2.5 ≥ Zスコア ≥ 0.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.4	(0.6-2.3)	

Fig 3 クラスター分析によって主要グループに分類された異性体のZスコア平均値と95%信頼区間  
PCDD異性体とPCDF異性体との区別がつかないように色分けしてある(青:PCDDs、緑:PCDFs)。それぞれクラスターを構成する異性体を変えずにZスコアの値が昇順になるように並び変えてある。



# ダイオキシンは2,3,7,8-TCDDだけなのか

## ン類の異性体パターンの統計学的考察

Table 1 Quang Tri 省Cam Chinh 地区(CC)、およびHa Tinh 省Cam Phuc 地区(CP)より採取した土壤中ダイオキシン類の各異性体の平均濃度と2地区間の差の検定結果

PCDDs/DFs (pg/g dw)	CC (N = 17)		CP (N = 6)		
	Mean	(SD)	Mean	(SD)	
1368-TCDD	0.68	(2.19)	0.37	(1.52)	
1379-TCDD	0.29	(2.22)	0.23	(1.63)	
2,3,7,8-TCDD	0.35	(5.15)	0.04	(1.55)	**
1,2,3,7,8-PCDD	0.29	(2.11)	0.23	(2.31)	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.14	(3.81)	0.09	(3.30)	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.93	(2.34)	0.30	(2.30)	**
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.38	(2.17)	0.47	(2.31)	**
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10.25	(3.31)	5.03	(1.83)	*
OCDD	134.35	(3.50)	59.34	(1.51)	*
1278-TCDF	0.09	(2.80)	0.12	(2.27)	
2,3,7,8-TCDF	0.17	(2.26)	0.21	(1.62)	
1,2,3,7,8-PCDF	0.34	(2.04)	0.35	(1.71)	
2,3,4,7,8-PCDF	0.14	(2.44)	0.17	(1.55)	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.17	(4.20)	0.21	(2.68)	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.32	(2.17)	0.21	(1.76)	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.25	(1.91)	0.26	(1.41)	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.70	(3.03)	0.10	(2.00)	**
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.10	(2.27)	1.08	(1.65)	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.18	(2.46)	0.08	(2.36)	
OCDF	2.66	(2.58)	0.92	(1.86)	

Mean:幾何平均値、SD:幾何標準偏差値

\*\*: $p < 0.01$ 、\*: $p < 0.05$

詳細な測定結果は、岡ら<sup>6)</sup>を参照されたい。

### 考察とまとめ

ダイオキシン類(DXNs = PCDD/DFs)の異性体パターンにはDXNsの発生源によって異なる特徴が見られるため、異性体パターンから環境サンプル中のDXNsの発生源の推定が可能であることが多くの研究によって示されてきた<sup>4)</sup><sup>5)</sup>。本研究で明らかになったようにCC土壤サンプル中のDXNsレベルは決して高濃度ではなく、特にPCDFsに関しては検定の結果、1,2,3,7,8,9-HxCDF以外は、全てCPとの濃度の有意差は認められなかった。一方、PCDDsでは、CPレベルとの差異は非常に著しく、先に述べたように有意差が認められた2,3,7,8-TCDDの2地区間のレベルの差は顕著であった。そこで各異性体濃度がCCの土壤中DXNs異性体パターンにどのように反映されるのかについて詳細に検討した。Zスコアで表した異性体パターンは、CCのDXNs各異性体の濃度変化をCPの濃度を基準として相対的に表したものである。従ってCCのDXNs発生源がCPと同じで単に曝露量の違いだけであるならば、0で示したCPの平均値からの「ずれ」は直線的になるはずである。しかし、Fig 2で示したように、実際には直線的ではなく、特定の異性体の特異的な増減をしていることが認められた。このことから、CCにはCPとは異なったDXNs発生源が存在し、そのために特定の異性体濃度が高くなり、特徴的なパターンを呈すると考えられる。DXNs異性体パターンにおいて最も顕著な「ずれ」を示した2,3,7,8-TCDD、および1,2,3,7,8,9-HxCDFは、クラスター分析においても最も特異な異性体としてクラスタリングされた。岡ら<sup>6)</sup>は、日本におけるDXNs異性体分布の例として、石川県内の土壤、ならびにクロロニトロフェン(CNP)およびベンタクロロフェノール(PCP)中のDXNs異性体分布を調べた。その結果、2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDFいずれも各同族体に占める比率はほぼ「0」であることを指摘した。このことから枯葉剤撒布地区での土壤中の2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDFは低レベルではあるが特異な異性体と言え、剤撒布地区の土壤中DXNs異性体パターンは現在でも残留オレンジ剤の影響を受けていることが認められた。このことは換言すればオレンジ剤には2,3,7,8-TCDDだけでな

く、1,2,3,7,8,9-HxCDFも混在していたということになる。

さらにクラスター分析では、高塩素系の異性体が主要グループとしてクラスタリングされており、CCの土壤サンプル中のDXNsは、高塩素系の異性体濃度が特異であることが示された。特にOCDDと1,2,3,4,6,7,8-HpCDDが同一グループにクラスタリングされたが、これはPCP中のDXNs異性体分布の顕著な特徴と合致する<sup>7)</sup>。ところが、PANUPS(北米反農業行動ネットワークサービス)によれば、PCPを広範に渡って使用した記録はベトナムにはない<sup>8)</sup>。さらに1970年代に行われたオレンジ剤中のDXNs分析によって、検出されたDXNs異性体のうち、PCPのようなクロロフェノール系の農薬に混在している異性体と同類のものが含有されていたことが認められている<sup>9)</sup>。これは2,4,5-トリクロロベンゼンを原体とする2,4,5-Tといったフェノキシ酢酸中のDXNsとは明らかに異なるクロロフェノール製剤起源のDXNs異性体が、オレンジ剤に混在していたことを示唆する。以上のことから、高塩素系のDXNs異性体も2,3,7,8-TCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF同様、オレンジ剤由来と推察できるが、これを支持する証拠は今のところ見つからない。しかし「ホットスポット」と呼ばれる戦争当時に枯葉剤撒布の作戦拠点となった箇所の土壤調査からも、本稿で述べたように2,3,7,8-TCDDだけでなく、高塩素系同族体濃度が比較的高いことが示されている<sup>10)</sup>。以上述べたように、人類史上最大規模の2,3,7,8-TCDD汚染が観察される南ベトナム地域での異性体パターンから、高塩素系のDXNsも枯葉剤に混在していた可能性が示唆された。したがって今後もこの地域の環境試料、生体試料中のDXNsの挙動を明らかにしつつ、残留枯葉剤中のDXNsの実態について、詳細に検討していく必要がある。

### 謝辞

本稿に示した土壤サンプル中のDXNs分析は、石川県保健環境センター環境科学部岡秀雄、宮川茂樹、野口邦雅、四月朔日富司子、塚林裕、矢田峯子の各氏にご尽力頂いた。ここに記して深謝する。

本稿は、兵庫医科大学公衆衛生学(金沢医科大学公衆衛生学教室):俵 健二;金沢医科大学公衆衛生学教室:西条旨子、中川秀昭による「ダイオキシンと健康 ベトナムワークショップ 2010」(2010年11月28日金沢大学)での発表を基に執筆され、近々同内容で詳述したものを投稿する予定である。

### 参考文献

- (1)Stellman JM, Slellman SD, Christian R, Weber T, Tomasallo C; Nature 422, p. 681 (2003).
- (2)Kido T, Maruzeni S, Suzuki H, Odamae Y, Muranaka M, Naganuma R, Tawara K, Nishijo M, Nakagawa H, Hung TM, Thom LTH, Dung PT, Nhu DD, Oka H, Noguchi K; In: Morita M (Ed.), Persistent organic pollutants (POPs) research in Asia. Tokyo, pp. 444 (2008).
- (3)Tawara K, Nishijo M, Maruzeni S, Nakagawa H, Kido T, Naganuma R, Suzuki H, NhuDD, Hung, NN, Thom LTH; Chemosphere 84, p. 979 (2011).
- (4)中野武, 松村千里, 藤森一男; In: 第8回環境化学討論会講演要旨集. 北九州, pp. 222 (1999).
- (5)Masunaga S, Yao Y, Ogura I, Sakurai T; In: Proceedings of the 4th International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals. Yokohama, pp 39 (2001).
- (6)岡秀雄, 宮川茂樹, 野口邦雅, 四月朔日富司子, 塚林裕, 矢田峯子; 石川県保健環境センター報告書 44, p. 79 (2007).
- (7)清家伸康, 大谷卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸;環境化学 13, p.117 (2003).
- (8)Pesticide Action Network North America Updates Service (PANUPS): <http://209.85.175.104/search?q=cac:ypC\_tSuruhgJ;www.sare.org/sanet-mg/archives/html-home/7-html/0147.html+Vietnam+PANUPS+rice&hl=ja&ct=clnk&cd=2&gl=jp>, (1995).
- (9)Rappe C, Buser HR, Bosshardt H-P; Chemosphere 7, p. 431 (1978).
- (10)Dwernychuk LW, Cau HD, Hatfield CT, Boivin TG, Hung TM, Dung PT, Thai, ND; Chemosphere 47, P. 117, (2002).

はじめに:

JMS-S3000 “SpiralTOF”は、日本電子独自のSpiralTOF 型イオン光学系を搭載したMALDI-TOFMS ですが、これにTOF-TOF オプションを装着することで、高エネルギー衝突誘起解離(高エネルギーCID)により生成したプロダクトイオンの観測が可能となります。TOF-TOF モードにおいてプリカーサーイオンを選択するために必要なイオンゲートは、イオン源から15mの位置にあります。そのためJMS-S3000 “SpiralTOF”は、従来のMALDI-TOF-TOF に比べて高いプリカーサーイオン選択能を有しています。

第2TOF には、日本電子独自の再加速機構とオフセットパラボリックリフレクトロンを採用しており、低質量のプロダクトイオンからプリカーサーイオンまで1度の測定で観測することが可能です。今回はTOF-TOFモードを用いたPoly Propylene Glycol (PPG)とPoly Methyl Methacry late (PMMA)の分析について報告します。



アイトピックイオンとなります。Fig.2下段中にプロダクトイオンスペクトル拡大図を示していますが、繰り返し単位(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)58μ の質量範囲内において少なくとも5つのプロダクトイオンが観測されていることから、PPGの高エネルギーCID においては、5つの開裂経路が存在していることが示唆されました。観測された5つのプロダクトイオンの構造は、文献<sup>1)</sup>からFig.3に示すものを推測し、この情報を元にPolymerixソフトウェアにて各プロダクトイオンシリーズのアサインを試みました。Fig.4中に各プロダクトイオンシリーズのアサイン結果を示していますが、Polymerix ソフトウェアによる解析により、構造a, b, c, d 及びe のプロダクトイオンシリーズが、確かに存在していることが分かり、PPG の構造を反映した結果が得られました。

JMS-S3000 “SpiralTOF”のTOF-TOFモードでは、高いプリカーサーイオン選択能により、同位体イオンを含まないシンプルなプロダクトイオンスペクトルを取得することが可能です。これにより、合成ポリマーの明確な開裂経路を確認出来るため、JMS-S3000 “SpiralTOF” TOF-TOFモードは、合成ポリマーの構造解析に対して極めて有効な手段であると言えます。

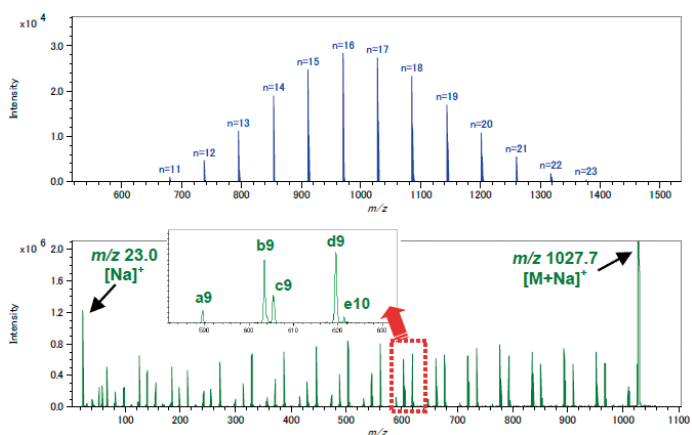


Fig.2 MALDI mass spectrum of PPG (upper) and product ion spectrum of  $m/z$  1027.7 ( $n=17$ ,  $[M+Na]^+$ ) (lower).

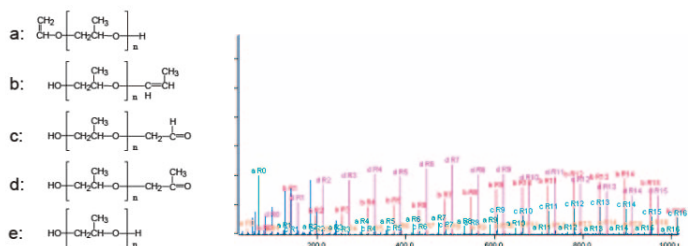


Fig.3 Structural formula of product ions

Fig.4 Polymerix analysis result of  $m/z$  1027.7 ( $n=17$ ,  $[M+Na]^+$ ) (lower).

解析例 1

試料:

ポリマー : PPG

マトリックス剤 :  $\alpha$ -Cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA)

カチオン化剤 : NaI

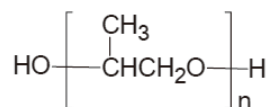


Fig.1 Structural formula of PPG.

測定と結果:

Fig.2に得られたPPG のMALDI マススペクトルと、 $m/z$  1027.7 をプリカーサーイオンとした( $n=17$ ,  $[M+Na]^+$ )プロダクトイオンスペクトルを示します。

Fig.2上段に示すように、MALDI マススペクトルでは16mer の $m/z$  969.7 をベースピークとした分布が得られました。Fig.2下段には17mer をプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを示していますが、低質量の $m/z$  23.0 $[Na]^+$ からプリカーサーイオン $m/z$  1027.7 までイオンを観測することが可能でした。またプリカーサーイオンはモノアイトピックイオンのみを選択しているため、得られるプロダクトイオンもまた全てモノ

# TOF”を用いた合成ポリマー構造解析

## 参考文献:

1) Liang Li, “MALDI Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis”, John Wiley & Sons, Inc., United States of America (2010).

## 解析例2

### 試料:

ポリマー : PMMA

マトリクス剤 : 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB)

カチオン化剤 : NaI

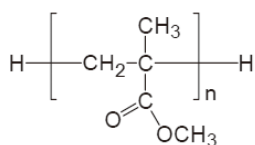


Fig.5 Structural formula of PMMA.

### 測定と結果:

Fig.6に得られたPMMAのMALDIマスペクトルと、 $m/z$ 1525.8 ( $n=15, [M+Na]^+$ )及び $m/z$ 2326.2 ( $n=23, [M+Na]^+$ )をプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを示します。

Fig.6上段に示すように、MALDIマスペクトルでは12merの $m/z$ 1225.6をベースピークとした分布が得られました。Fig.6中段には15merをプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを、下段には23merをプリカーサーイオンとしたプロダクトイオンスペクトルを示していますが、低質量の $m/z$ 23.0[Na<sup>+</sup>]から各プリカーサーイオンまでシームレスにイオンを観測することが可能でした。またプリカーサーイオンはモノアイソトピックイオンのみを選択しているため、得られるプロダクトイオンもまた全てモノアイソトピックイオンとなります。Fig.6中段中にプロダクトイオンスペクトル拡大図を示していますが、繰り返し単位(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)100μの質量範囲内において、少なくとも4つのプロダクトイオンが観測されていることから、PMMAの高エネルギーCIDにおいては、4つの開裂経路が存在していることが示唆されました。観測された4つのプロダクトイオンの構造は、文献1)からFig.7に示すものを推測し、この情報を元にPolymerixソフトウェアにて各プロダクトイオンシリーズのアサインを試みました。Fig.8中に各プロダクトイオンシリーズのアサイン結果を示していますが、Polymerixソフトウェアによる解析により、構造a, b, c及びdのプロダクトイオンシリーズが、確かに存在していることが分かり、PMMAの構造を反映した結果が得られました。

JMS-S3000 “SpiralTOF”のTOF-TOFモードでは、高いプリカーサーイオン選択能により、同位体イオンを含まないシンプルなプロダクトイオンスペクトルを取得することが可能です。これにより、明確な開裂経路を確認出来るため、合成ポリマーの構造解析に対して極めて有効な手段であると言えます。

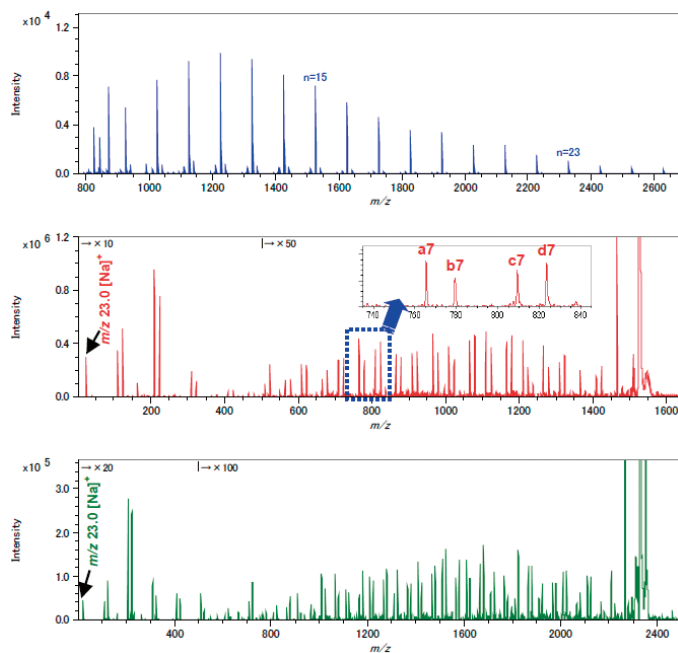


Fig. 6 MALDI mass spectrum of PMMA (upper), product ion spectrum of  $m/z$  1525.8 ( $n=15, [M+Na]^+$ ) (middle) and product ion spectrum of  $m/z$  2326.2 ( $n=23, [M+Na]^+$ ) (lower).

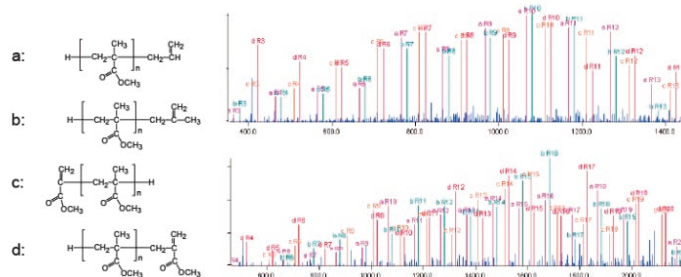


Fig.7 Structural formula of product ions series.

Fig.8 Polymerix analysis results of  $m/z$  1525.8 ( $n=15, [M+Na]^+$ ) (upper) and  $m/z$  2326.2 ( $n=23, [M+Na]^+$ ) (lower).

## 参考文献:

1) Liang Li, “MALDI Mass Spectrometry for Synthetic Polymer Analysis”, John Wiley & Sons, Inc., United States of America (2010).



# 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	5月	6月	7月	8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			
		(3)1400標準	2日	基本操作技術の習得	24~25		5~6
		(4)2100F標準	3日	基本操作講習		13~15	29~31
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	21		2
		(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	22~23		3~4
		(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		13~15	22~24
		(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	6~8	3~5 8~10
		(4)LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作	11		6
		(5)EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	24~25	21~22	17~18 30~31
		(6)CP試料作製*	2日	CPによる断面試料作製技法と実習	22~23	19~20	19~20 28~29
FIB	基本	(1)JIB-4000標準 <sup>New</sup>	2日	FIBの基本操作			21~22
		(2)JIB-4501標準 <sup>New</sup>	3日	SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作	21~23		
		(3)JIB-4601F標準 <sup>New</sup>	3日	SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作			
	応用	(4)TEM用試料作製 <sup>New</sup>	2日	FIBによるTEM用試料作成と試料ピックアップの過程			17~18
EPMA	基本	(1)定性分析標準	4日	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	29-6/1	10~13	28~31
		(2)定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作		4~5	
		(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		6~7	

\*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、出張講習を行ないます。  
 ・上記コース以外にも特別コースを設定することは可能です。

●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	5月	6月	7月	8月			
NMR	初級	(1)NMRビギナーズ*	1日	NMR装置の基礎知識の整理	22					
		(2)構造解析初級*	1日	1D/2D解析の基礎知識の整理	23					
	Ver4	基本	(3)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作(*H, <sup>13</sup> C)		5~6	7~8		
			(4)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作(*H, <sup>13</sup> C)		7	9		
		応用	(5)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作				21~22	
			(6)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点					
			(7)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点	29				
			(8)拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				29	
			(9)多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作			24~25		
			(10)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				31	
			Ver5	基本	(11)qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作		20	
					(12)溶液NMR基本 1st*	2日	1D/2Dの基本操作(*H, <sup>13</sup> C)	8~9		3~4
	MS	基本	(13)溶液NMR基本 2nd*	1日	位相検出2Dの基本操作(*H, <sup>13</sup> C)	10		5		
			(14)固体NMR	2日	固体NMR測定の基本操作			23~24		
		応用	(15)TOCSY(1D&2D)*	1日	TOCSY測定の操作と注意点					
			(16)NOESY(1D&2D)	1日	NOE測定の操作と注意点	30				
			(17)拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点				28	
			(18)多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作			26~27		
			(19)メンテナンス*	1日	日常の装置管理についての解説と実習			20		
(20)ヘッドスペースStrap			1日	H.S.法によるVOC分析				23		

- 「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 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。
- \*印は新設コースです。
- ECA/ECX/ECS コース (3日間) は、4月より 溶液 NMR 基本 1st コース (2日間) となります。

### 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>

8月からのNMR講習会のお申し込みは、(株)JEOL RESONANCE (ジオル・レゾナンス)にての受付となります。

(株)JEOL RESONANCE 業務センター  
 ☎ 0120-653-300 FAX 042-526-5778

開催場所(日本電子(株)本社・昭島製作所)に変更はありません。

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 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、大豆油インキを使用しています。

**JEOL ANALYTICAL NEWS**  
 2012年4月発行 No. 091  
 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 <http://www.jeol.co.jp>

### 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.datum.jeol.co.jp>

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