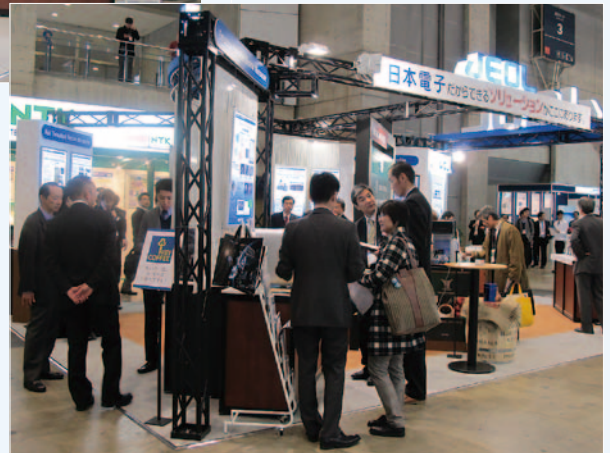




- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 新製品紹介
 - ・集束イオンビーム加工観察装置 JIB-4000
 - ・その場観察用試料ホルダー Aduro/Poseidon
- 技術情報
 - ・LC/MS条件の最適化
- アプリケーションノート
 - ・JMS-S3000“SpiralTOF” TOF-TOFオプションを用いた トリステアリンの解析例
- 講習会スケジュール

「セミコンジャパン」 出展のご報告



半導体製造装置・材料に関する世界最大の国際展示会『セミコンジャパン2012』が2012年12月5日(水)～7日(金)幕張メッセで開催されました。本年度は来場者総数のべ約6万7000人、出展社総数855社、1,935小間の規模となりました。展示小間数は年々減少していますが、来場者総数、出展社数は微増しております。

弊社ブースでは「豊かな未来に、科学で貢献します Contributing to a bright future through science」をテーマに、卓上走査電子顕微鏡JCM-6000の実機展示によるご紹介をはじめ、電子ビーム描画装置JBX-3200MV、JBX-9500FS、JBX-6300FSや最先端透過電子顕微鏡のJEM-ARM200、ハイスループット電子顕微鏡JEM-2800の装置パネル展示、グリーンテクノロジー関係を中心としたアプリケーションのパネル展示を行いました。またブース内にカフェコーナーを設け、ご休憩/ご歓談/ご商談にご利用いただきました。弊社ブースにご来場いただきましたお客様には、心より御礼と感謝を申し上げます。

次回のセミコンジャパンは2013年12月4日(水)～6日(金)に幕張メッセで開催される予定です。業界のトレンドを捉えつつ、さらにパワーアップしたソリューション提供を考えていく所存です。

- 〈グリーンテクノロジーアプリケーションパネル展示内容〉
- ・分析透過電子顕微鏡によるLiイオン二次電池正極材料の構造解析
 - ・LED、SiCなど環境に配慮されたデバイス開発を支援します <電子顕微鏡用測長システム>
 - ・EBSDによる結晶学的評価：広領域の多結晶シリコン解析
 - ・Li電池、触媒研究をサポートします！ ―トランスファーベッセル―
 - ・Liイオン電池材料のEPMAによる分析例
 - ・X線光電子分光装置によるLiイオン電池材料の分析
 - ・Liの広域分析を可能とする軟X線発光分析システム
 - ・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 <オージェ電子分光装置>

キャンペーンのお知らせ

NMR測定用溶媒特別価格キャンペーン

NMR装置をご使用のお客様対象にISOTEC製NMR測定用溶媒を特別価格にてご提供いたします。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年3月22日(金)

対象商品：ISOTEC社製NMR測定用溶媒 **28%OFF**

NMR試料管特別価格キャンペーン

各社NMR試料管特別価格にてご提供いたします。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年3月22日(金)

対象商品：Wilmad社製NMR試料管 専用注文書掲載品 **20%OFF**
Norell製/シゲマ社製NMR試料管 専用注文書掲載品 **18%OFF**

DiATOM社製ダイヤモンドナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびミクロトームをご使用のお客様を対象に

DiATOM社製ダイヤモンドナイフを特別価格にてご提供いたします。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年3月22日(金)

対象商品：DiATOM社製ダイヤモンドナイフ 全品**28%OFF**

住友電気工業株式会社製スミナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびミクロトームをご使用のお客様を対象に

住友電工製スミナイフを特別価格にてご提供いたします。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年3月22日(金)

対象商品：住友電工製スミナイフ 全品**18%OFF**

キャピラリーカラムZebtronシリーズ特別価格キャンペーン

MS装置をご使用のお客様を対象にZebtronシリーズ(Phenomenex社)

キャピラリーカラムを今回に限り、特別価格にて提供いたします。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年2月28日(木)

対象商品：キャピラリーカラムZebtronシリーズ **全品50%OFF**
新製品ZB-35HTのみ **35%OFF**

パーツカタログ掲載消耗部品対象キャンペーン

弊社パーツカタログに掲載しています製品がすべて対象になります。

期 間：2013年1月7日(月)～2013年3月22日(金)

値引き率：総額20万円以上**15%**引き、総額20万円未満**10%**引き

●お申し込み方法:専用紙によるご注文に限りです。

弊社ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)キャンペーンから専用注文書をダウンロードできます。

お問い合わせは

日本電子株式会社 データムソリューション事業部 ソリューションビジネス本部
TEL.042-526-5098 FAX.042-526-5099

卓上走査電子顕微鏡 JCM-6000 NeoScope™

【WEBページで公開中】

http://www.jeol.co.jp/top_event/event_jcm6000.htm

使いやすい機能を動画で体験できます。いろいろな分野のSEM画像が楽しく観られます。

ダウンロードコーナーからカタログや“ろくまるくん”カレンダーやファンシーボックスがダウンロードできます。

「2012分析機器ユーザーズミーティング」(NMR/MS)」開催

JEOL分析機器ユーザーズミーティングを昨年の11月～12月はじめにかけて、東京(東京大学 武田先端知ビル 武田ホール)と大阪(千里ライフサイエンスセンター)で開催いたしました。今回も900名を越える大勢の方々にご参加いただき、本当にありがとうございました。

講演では、各界でご活躍の方々を講師に招いての貴重な講演をはじめ、広範囲な分野での利用、また、弊社およびJEOL RESONANCE技術員からの最新技術や新製品紹介をさせていただきました。さらに、講演会場に併設して装置展示コーナーとポスター展示も設け、最新機器や情報を紹介する場としても大いにご利用していただきました。

このミーティングは多くのユーザーが一堂に会える場として、参加者間での意見交換や弊社技術員や営業、サービス関係者との情報交換の場としても大いにご活用いただきました。

このミーティングが最新情報やアプリケーションが得られる機会として、参加された方々から高く評価されるミーティングとなっています。今後、さらに充実した「お客様に役立つミーティング」にして行きたいと念じております。

またの参加をお待ちしております。

【日本電子およびJEOL RESONANCEの講演】

【NMR】

『NMR基礎講座 ～使いこなそうシェイブドパルス～』

『ESRによるIrradiationの影響評価』

『超高速MAS と¹⁴N overtone NMR』

『0.75 mm MAS プローブ、UltraCOOL プローブ、新型マグネット他 のご紹介』

【MS】

『JMS-Q1050GCを用いた熱分析講座 ～TG/DTA、熱分解～』

『トラップHS-GC/MSを用いた食品中のおい分析』

『JMS-T100GCV 4G のご紹介』

『やさしい質量分析2012 ～MALDI の基礎～』

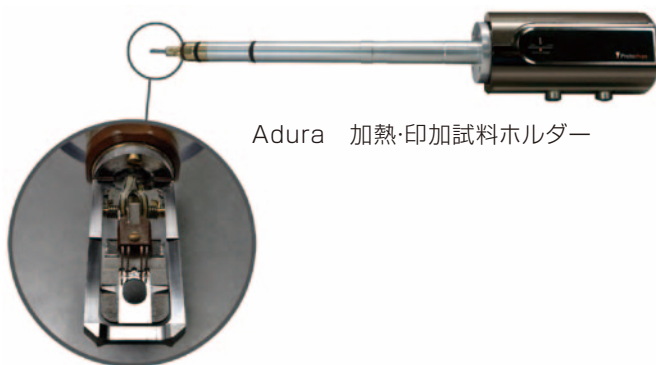
『JMS-S3000 の新機能のご紹介 ～MS イメージング、LC/SEC-MALDI～』



Aduro™はTEM、STEM、SEMでの In-Situ 観察用試料ホルダーで、従来にない高温加熱方式により動態をリアルタイムで観察可能です。正確にキャリブレーションされた小熱容量セラミックヒーターは熱ドリフトが少なく、室温から最高温度1200℃まで0.001秒で到達し、高温から室温も同様にわずかな時間で到達します。また、E-chip™の交換のみで簡単に印加を行うことも可能です。

Aduro™の特長

- 室温から1200℃まで加熱可能
- 加熱・印加時の安定したIn-Situ観察が可能
- 正確な加熱温度と電圧、電流制御



Aduro 加熱・印加試料ホルダー



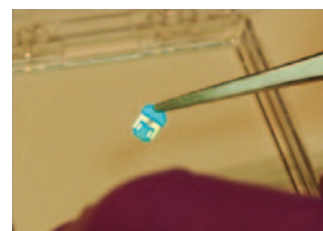
SEM用ステージ



コントローラ



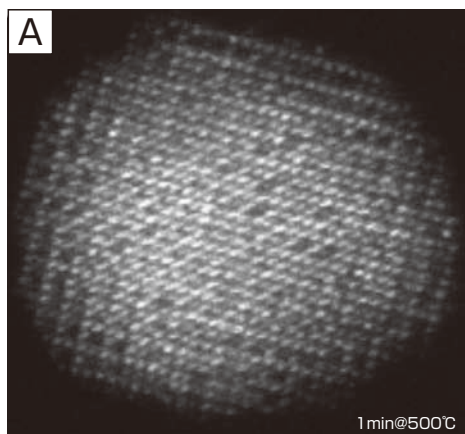
ECU



Aduro E-chip

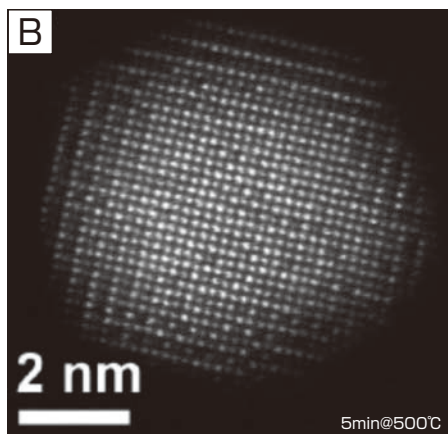
主な仕様

Aduro	加熱・印加時の安定したIn situ観察 正確な温度と電圧・電流制御
温度	室温から1200℃ (瞬時の温度変化が可能)
Aduro E-chip	サイズ; 4mm×5.8mm 厚さ; 0.3mm
観察領域	0.5mm×0.5mm
傾斜	装置のポールピースおよび構成に依存

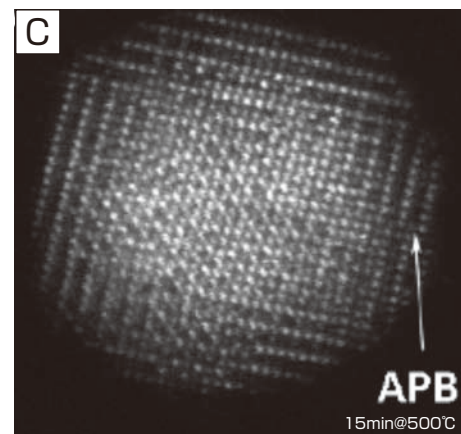


500℃で1分後

試料: Fe/Pt 粒子のリアルタイム画像



500℃で5分後



500℃で15分後

試料ご提供: Wittig, et al. Micro. Microanal.

液中のその場観察試料ホルダー

ホルダー Aduro™、Poseidon™

Poseidon™は TEM での In-Situ 観察用試料ホルダーです。液体中の細胞、触媒、バッテリー、分散溶液、ジェルなど様々な試料が観察可能です。2枚の E-chip™に挟まれた領域を SiN 薄膜を通して観察することができます。また、個々の実験に適した観察領域・液層・流量等を自由に選択することが可能です。

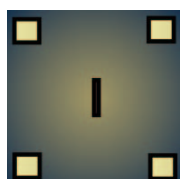
Poseidon™の特長

- 溶液中の試料観察が可能
- シンプルな試料作製
- 溶液の流出入・混合が可能

Poseidon E-chip



滞液タイプ



流液タイプ



Poseidon 液中観察試料ホルダー

シリンジポンプ

JEC-4000DS
試料予備排気装置

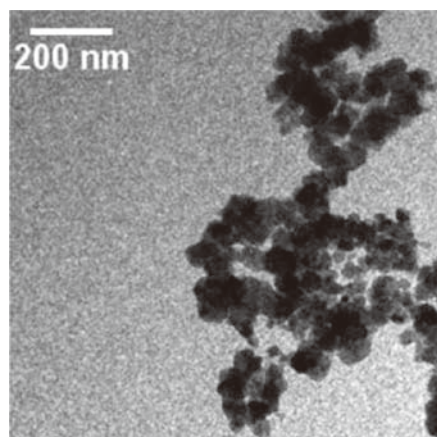


HDT-400
親水化処理装置

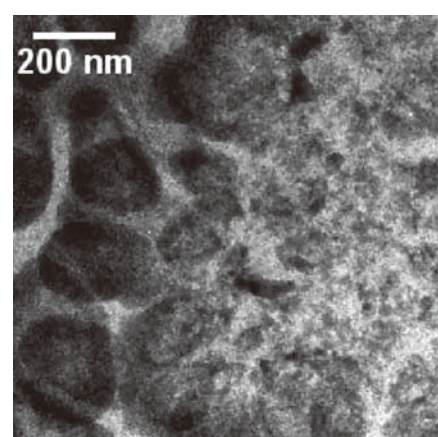
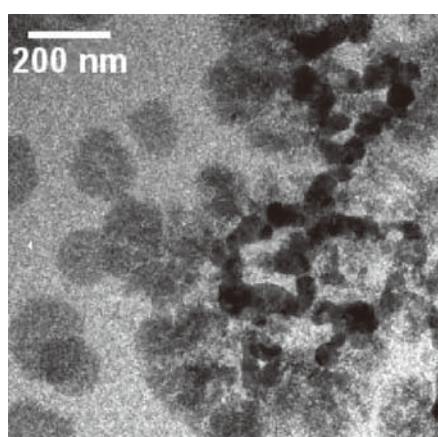
〔より速く、快適にできる〕
オプション

主な仕様

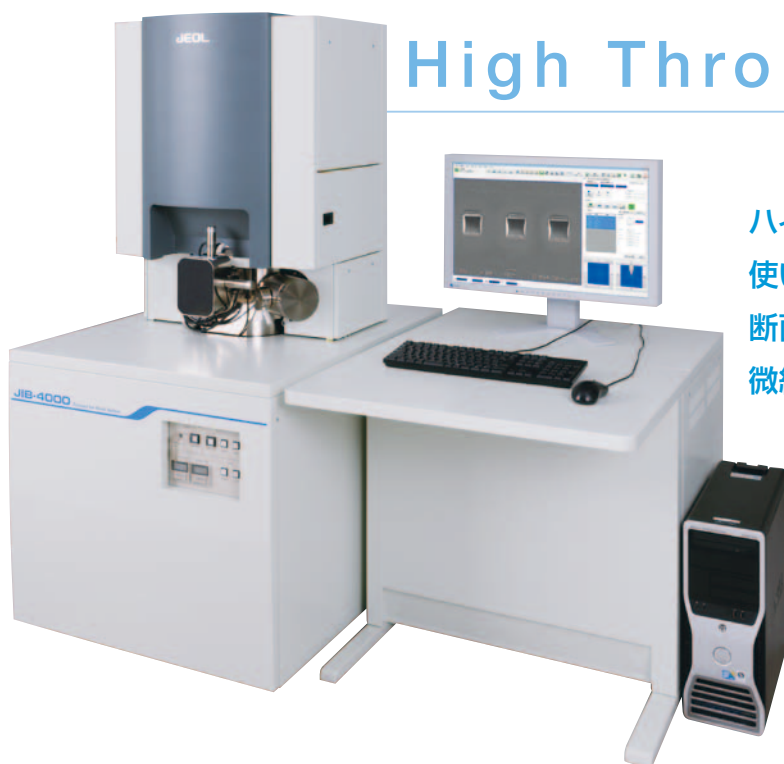
Poseidon	液中環境のIn situ観察
2または3ポート構成	●2ポート:液体の注入出が可能 ●3ポート:液体の混合が可能
Poseidon E-chip	●液体層の厚さ(3種), 流路, ウィンドウ形状の選択が可能 ●4mm×6mm / 2mm×2mm, 厚さ0.3mmのE-chipを併用
観察領域	400μm×50μm / 500μm×20μmの組み合わせ
傾斜	装置のポールピースおよび構成に依存



試料:生理食塩水中の塩の時間変化



試料ご提供:NIST Kate Klein 氏



High Throughput FIB

ハイスループットFIBカラムを使い易い操作性でまとめ、断面加工・観察、SEM・TEM用試料作製、微細加工まで容易に実現!

集束イオンビーム加工観察装置のJIB-4000は、加速したGaイオンビームを集束し試料に照射する事で、試料表面の高倍率観察、エッチング加工、カーボンやタングステンなどのデポジションが行える装置です。TEM観察のための薄膜試料や試料内部を観察するための断面試料の試料作製が可能です。また、FIB装置の二次電子像(SIM像)はSEM像とは異なる特徴を持っており、特に金属メッキやハンダの評価に大変有効です。

主な特徴

- 大電流FIBカラムの採用による高スループット加工を実現
- 装置デザインと操作性を一新し、親しみ易いFIB装置に
- 省スペースにレイアウト可能なコンパクトサイズ、設置面積を従来比20%削減。
- ツインステージ*による容易なTEM試料作製
- 観察位置を素早く見つけるステージナビゲーションシステム*

*オプション

主な仕様

FIB

イオン源	Ga液体金属イオン源
加速電圧	1 ~ 30kV
倍率	×60 (視野探し) ×200 ~ 300,000
像分解能	5nm (30kV時)
最大ビーム電流	60nA (30kV時)
可動絞り	12段 (モータ駆動)
イオンビーム加工形状	矩形、ライン、スポット

試料ステージ

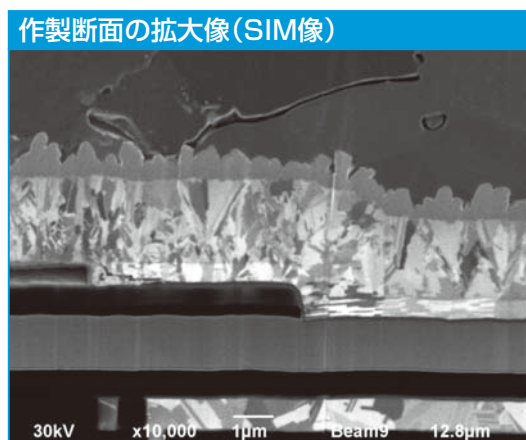
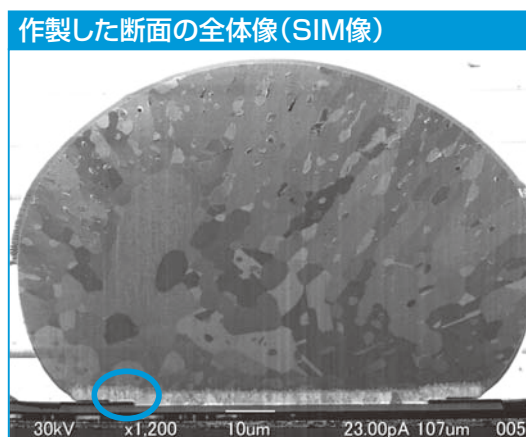
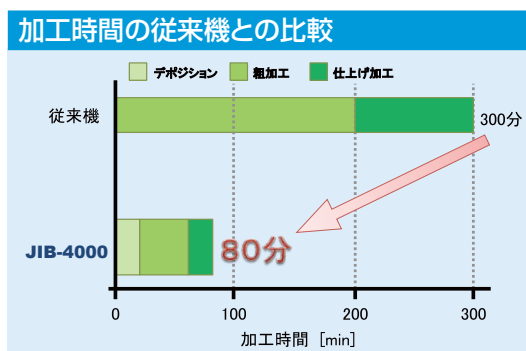
バルク試料用5軸ゴニオメータステージ	
可動範囲	X: ±11mm
	Y: ±15mm
	Z: 0.5 ~ -23mm
	T: -5 ~ +60°
最大試料サイズ	R: 360° エンドレス
	28mmφ (高さ13mm)、 50mmφ (高さ2mm)

加工観察装置 JIB-4000の紹介

イオン加工観察装置 JIB-4000

High Power FIBカラム

JIB-4000では、イオンビームの最大電流値が60nAに増加しました。それにより、従来機よりも高速な加工が可能になり、加工時間が1/3弱に短縮されました。(当社従来機と比較)大電流での高速加工は、特に、大領域の加工に有効で、100 μ m以上の観察用断面の作製を容易にしました。



直径100 μ mのハンダバンプの断面試料の作製を行いました。作製プロセスは、FIBによるカーボンデポジション機能により保護膜を作製し、最大電流の60nAで粗加工を実施、その後、観察する断面に対して仕上げ加工を実施しています。加工時間は、すべての工程で80分で断面作製が完了しました。これは、従来機と比較して約1/4の加工時間です。

断面作製を実施した後、試料ステージを60°傾斜して、作製した断面の観察を行っています。FIB装置の場合、観察像はGaイオンビーム励起による二次電子像 (SIM像) で観察を行います。このSIM像はチャネリングコントラストが観察され易いという特徴を持っています。ハンダバンプの断面像もチャネリングコントラストの効果により、ハンダ部分の組織の様子やCu層の結晶粒の様子などが明瞭に観察できています。

LC/MSとHPLCのクロマトグラフ条件は大きく異なる。まず、HPLCで培われてきたリン酸緩衝液の条件を受け入れることはできない。次に、アセトニトリル溶媒は沸点が82℃と高く、LC/MSでは移動相溶媒としてあまり好まれない。さらには、移動相流量は0.2ml/min以下と制限される。そのため、LC/MSを使用する上で、最適な移動相や流量などの設定条件について考察することは重要である。ここでは移動相溶媒、流量、グラジエント遅れについて考察してみた。

1. LC/MS測定を行う上で有機溶媒の選択

LC/MSで用いる移動相はHPLC分析と同様に精製水、アセトニトリル、メタノール、エタノール溶媒が使用できる。HPLCの検出器として質量分析計を考慮するとイオン化に影響を与えない溶媒を選択しなければならない。例えば、不純物としてカチオン性やアニオン性成分が混入していると、目的の試料のイオン化が阻害され好ましくない。これがリン酸緩衝液が利用できない理由のひとつである。

これらの溶媒はほとんどイオン化されず、スペクトル上に出現せず移動相として利用できる。ただし、イオン化対象の化合物の性質によってはメタノールやアセトニトリル付加ピークを与え、また溶媒中にわずかに存在するアンモニウムイオン、ナトリウムイオンやカリウムイオンがスペクトルに影響を与え、(M+Na)や(M+K)のスペクトルを強く与えることがある。スペクトルを帰属するときは考慮しなければならない。

溶媒のグレードについてはHPLC用が好ましく使用して安心感はある。しかし、溶媒のグレードはHPLC分析を中心にして評価されており、LC/MSで用いる場合は一考に値する。弊社ANALYTICAL NEWS 92号で紹介したようにグレードの異なるアセトニトリル中のアンモニアの存在を調べ、グレードには関係なく約1ppmの濃度で存在し、不純物としてアンモニアの存在が(M+NH₄)⁺を与え、分子量判定に有効であることを述べた。クロマトグラフ条件は精製水と有機溶媒を混合し、必要であればこれに酸や酢酸アンモニウムなどを添加した混合した条件で測定している。このように考えると移動相としてHPLC用グレードの溶媒には、あまりこだわらないでよいのかもしれない。

逆相クロマトグラフィーで中心に使う移動相として使用する超純水は水道水を原水として超純水作成装置を通してしている。その原水の水道水と超純水を分析したところ水道水ではVOC(揮発性有機化合物)やナトリウムやカリウムなどの不純物を含んでいる。すぐに作成した超純水はVOC成分が完全に除去され、イオン化に影響を与えるNa⁺が除去されていることを証明した(参照ANALYTICAL NEWS 93)。アセトニトリルはHPLCの移動相溶媒としてよく使用されている。

逆にLC/MSではアセトニトリルに代わってメタノール溶媒が頻繁に使用されている。沸点が65℃とアセトニトリルの82℃と比べて低く、イオン化(噴霧)の過程で濃縮されやすいからである。また、溶出力が低くなり、より高いメタノール組成で溶出するので、アセトニトリル溶媒と比較してイオン化効率が增大することも一因である。溶媒の沸点と粘性を右記に示す。

	沸点(℃)	粘度(cp)
精製水	100	0.89
アセトニトリル	82	0.34
メタノール	65	0.54
エタノール	78	1.08

図-1に水とアセトニトリル、メタノール、エタノール溶媒組成の圧力を示す。メタノールとエタノール溶媒は50%の溶媒組成で最も高い圧力を示している。アセトニトリルは20%組成の時に最大値を与え、メタノールの条件と比較すると半分以下の圧力である。そのためHPLCの移動相溶媒としてアセトニトリルがもっぱら使用される。より長いカラムで測定でき分離を向上することができるからである。また溶出力はメタノールと比べて大きく、低波長側でUV吸収が少ないことも一因している。

しかし、LC/MS測定ではアセトニトリルは沸点が高いこと、APCIの使用時には電極が劣化し、イオン化効率が低下することがあり、その使用は控えられている。

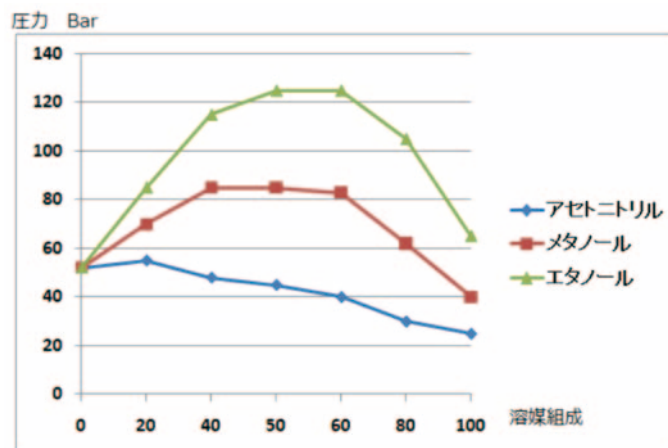


図-1 水とアセトニトリル、メタノール、エタノール溶媒を用いた時の溶媒組成とカラム圧力(ODS-10、4.6mmφ×10cm、流量1ml/min)

エタノールはメタノールよりもカラム圧が大きくなり移動相としてあまり使用されていない。しかし、お酒の成分や殺菌剤として一部の食品に添加され、安全性の点から安心して使用できる。LC/MS測定では加熱条件下で噴霧して測定するので安全性の点では都合がよい。水と混合した移動相の溶出力はアセトニトリルとほぼ同じであるが、100%の溶媒条件で測定すると溶出力はより大きくなる。フォスファチルコリンなどの脂質の分析に効果があることを経験している。100%のエタノール条件ではカラム圧は気にならないほど小さい。添加剤として使用されているイルガノクス1010のような疎水性の高い物質については、信じられないほどの溶出力を示している。

今まで、苦心して作られたアセトニトリルを用いたクロマト条件を変更することは難しいところがあるが、LC/MS分析のために新しい分離条件を考える時、エタノール移動相を用いることは一考に値する。

2. グラジエントの遅れと溶媒が平衡に達する時間の検証

ポンプの移動相溶媒組成を設定してから、どのくらいの時間で安定するかを検証してみた。溶媒組成を設定してからはすぐに測定を開始しないことは経験から知っている。経験的には10分待つとか、UVのベースラインが安定するのを見計らってから測定を開始している。カラムの系が安定しないからである。どのくらいの時間で安定するのであろうか。その安定化時間を流量の系の体積から評価してみた。安定化するまでの時間はポンプヘッドからUVまでの流路の容積に依存している。すなわち溶媒ミキサ、インジェクター、カラム、配管を合わせた容積である。現在、使用している装置の流路の容積を評価した。

市販のHPLC装置は0.1ml/min以下の流量まで制御できるとするが、配管は分析用の1ml/minの流量で設定され、内径0.5mmφと大きい径の配管で接続されていることがある。そのため、流路の体積を押さえるために内径0.1と0.25φの配管に変えて使用している。その配管素材はPEEK管を使用することは便利で、入手できる径のPEEK管、使用するカラムの容積を記した。使用しているインジェクターは100μlと大きいのが、大量注入を可能に、濃度感度を上げるためである。

ミキサ	420μl
インジェクター	100μl
カラム(2.1φ×15cm)	519μl
カラム(4.6φ×15cm)	2500μl
PEEK(0.1φ×1m)	8μl
PEEK(0.25φ×1m)	49μl
PEEK(0.5φ×1m)	196μl
PEEK(0.75φ×1m)	442μl

移動相の流路は溶媒ボトルから溶媒を吸引し、押し出し、溶媒ミキサで混合し、インジェクター、カラム、UV検出器、イオン源に流れ出る。溶媒組成が安定化する時間を、流量と流路の容積から計算した。まず、それらの容積を計算すると、ミキサ(420μl)からインジェクターまでを0.25mmφ×1m(49μl)、インジェクター体積を100μl、カラムを4.6mmφ×15cm(2500μl)とすると、その系のトータルの容積は3069

MS条件の最適化

のノウハウを知る

μ と計算される。1ml/minの流量で測定すると約3分で置換されることになる。現実にはクロマトグラムのベースラインが安定化するには4分ほどの時間がかかっている。グラジェント分析のときは設定値よりも4分以上の遅れが生じていることを理解しなければならない。測定者のなかには、よりよい再現性のあるクロマトグラムを得るために10分以上の時間を見て測定することもある。

LC/MS分析のために例えば0.2ml/minの小さい流量で測定するときは、安定化するのにより時間がかかる。2液の溶媒組成5%の値を設定すると仮定して、安定化する時間を計算してみる。溶媒組成を流量に換算するとそれぞれ0.01と0.19ml/minの流量比となる。0.01ml/minの低流量がミキサに押し出されて混合されていることになる。ミキサ(420 μ l)からインジェクター部を内径0.25 ϕ ×1m(49 μ l)、インジェクターループを100 μ l、カラムを2.1mm ϕ ×15cm(519 μ l)として総体積を計算すると1088 μ lとなる。流量0.2ml/minで流すと、5.4分で置換されることになる。4.6mm ϕ の分析用カラムと比較するとグラジェント遅れや溶媒組成が平衡に達する時間は倍以上に大きくなる。流量を50 μ l/min以下に設定すれば安定化時間はいっそう長くなることを理解しなければならない。

分析用の流量1ml/minの条件の感覚で、マイクロボアカラムによる測定を行うと、保持時間の再現性がなくなり分析の失敗の原因となり、注意しなければならない。このような測定の実績は装置の性能の悪さと勘違いされ、業務上出向くことがあった。

3. 流量条件

ESIの最適化した流量条件は0.2ml/min以下と少ないほど高いイオン化効率(感度)が得られる。前に述べたように流量0.2ml/minの条件に妥協して測定を行うが、その流量に適したカラムは内径2.1mm ϕ のものを選択している。

カラム径と相当する流量条件を評価すると、市販されているカラムの容積を、長さ、内径から検討した。15cmの長さとしてそれぞれの内径でのカラム体積と最適流量を以下に記した。

4.6mm ϕ	2.5ml	1.0ml/min
4.0	1.9	0.8ml/min
3.0	1.1	0.4ml/min
2.1	0.52	0.2ml/min

最適な流量条件は内径4.6mm ϕ で1ml/minとすると、それぞれの内径に合った最適な流量は0.8、0.4、0.2ml/minに相当する。これらの流量で保持されない成分の保持時間は2.5分である。ここでは、グラジェント遅れや安定化時間を考慮し、0.5ml/minの流量条件で評価した。0.5ml/minの流量でLC/MSを行うとなると、最適なカラム径は3.2mm ϕ と計算される。このようなカラムは市販されていないので、入手できる内径3.0mm ϕ や4.0mm ϕ のカラムで対応した。迅速分析とカラム圧の観点から長さ10cmと短いものを選択した。15cmのものと比較して分離の低下があるが、それをカバーするために粒子径3 μ mの充填剤を選択した。カラムは市販のODS4mm ϕ ×10cmのカラムである。その系の体積を計算すると1.25mlとなる。このカラムを用いて1ml/min、0.5ml/min、0.25ml/minの流量条件で溶出時間、感度を評価し、それぞれの流量条件で測定したときのトータルイオンクロマトグラムを図-2に示す。

条件

カラム: ODS-3 4mm ϕ ×10cm 脱溶媒室温度: 450 $^{\circ}$ C
放電電極電圧: 5kV、 オフィス1電圧: 50V
移動相: エタノール/アセトニトリル=1/1

試料はトリラウリンの100ppm溶液である。移動相はエタノール/アセトニトリル=1/1、イオン化はAPCIである。溶出時間は流量に比例し、それぞれ4.8分、9.7分、18.8分であった。いずれの条件でも分子量関連スペクトルを与えている(Anaニュース92)。

一見すると1ml/minの流量条件でのクロマトグラムは良くない。イオン化の過程(噴霧)で多量の溶媒が除去できず、イオン化効率が低下している。0.5、0.25ml/minと流量が少ないほど、明瞭なクロマトグラムを与えている。

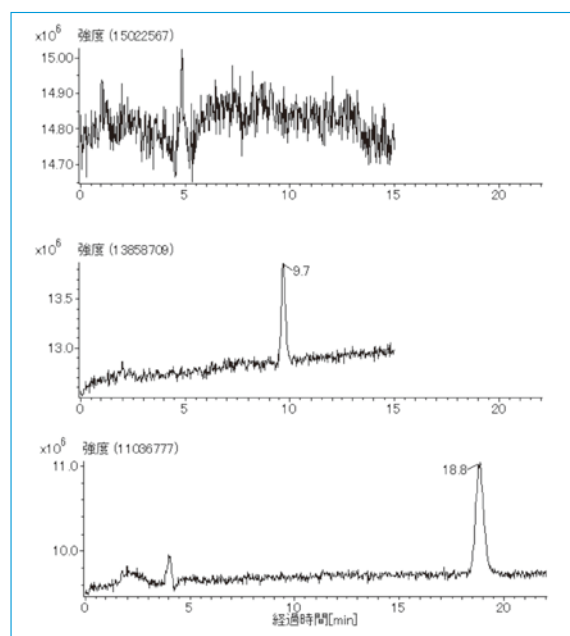


図-2 移動相流量と保持時間
(上段:1ml/min 中段:0.5ml/min 下段:0.25ml/min)

どの流量条件が最適かと質問すると誰もが「0.25ml/minの条件がよい」と答えるであろう。どの条件が最適とは言えないが、ケースバイケースで考える必要がある。迅速分析であれば4.8分で溶出する1ml/minの流量条件を選択する。感度や再現性を優先するならば0.25ml/minや0.5ml/minの流量条件がよいであろう。

このように、どの流量条件が良いかは測定者の判断に任せるが、その系の安定性や感度から考慮すると0.5ml/minの流量が最適と考える。この条件で迅速分析を考えるとエタノール組成を90%にするなど高くして測定すると数分で溶出し、クロマトグラム強度も倍以上に高くなる。

他に内径の小さいカラムを選択するならば、2.1mm ϕ のカラムを使用し、カラム圧力が耐えることができるならば0.5ml/minの条件で測定してもよい。より早く出て、迅速分析となる。圧力が高くなるので、その時は長さ10cm以下と短くするなど工夫が必要である。また、従来の分析用のカラム4.6 ϕ のカラムを使って0.5ml/minの条件で測定すると溶出時間は長くなるが、溶媒組成を高くするなど工夫することはできない。

おわりに

LC/MSで用いる移動相溶媒、グラジェント遅れ、流量の選択について評価した。移動相溶媒については感度の点から沸点が68 $^{\circ}$ Cと低いメタノールが適している。グラジェント遅れや移動相が混合する安定化時間は装置の流路の容積を計算し、設定流量から評価することができた。流量条件は0.5ml/minに限定して測定することにより、グラジェント遅れの時間は分析用カラム条件に匹敵した。

カラムは内径4mm ϕ の系のものを使用した。カラム圧が許容できるかぎり、2.1mm ϕ や3mm ϕ でもよい。測定時間は長くなるが4.6mm ϕ の分析用を使用しても構わない。

LC/MS条件の最適化のために流量0.5ml/min、移動相溶媒はメタノール、カラムはODSとして、それに見合ったカラム径、長さを考慮して測定すればよいと考える。過去のHPLCやLC/MS分析条件にとどまらず、迅速分析や感度、クロマト分離を加味しながら新しい分析条件を確立されることを期待する。

お困りの分析があればお手伝いいたします。

<http://www.datum.jeol.co.jp/analysis/index.html>

トリステアリンの解析

トリステアリンは、トリアシルグリセロールの3つの脂肪酸が、全てステアリン酸となった構造を有します (Fig.1)。今回この物質を擬似試料とし、JMS-S3000 SpiralTOFのTOF-TOFオプションを用い、プロダクトイオンスペクトルを測定することにより、High Energy CID (HE-CID)の有用性を評価しました。

メタノールに溶解させた試料にNaIを加えて、Spiralモードで測定したところ (Fig.2)、 m/z 913.8231の位置にピークが観測されました (外標としてPEG 1000を使用しました)。これは、トリステアリンのNa付加体のモノアイソトピックイオンと推定されます (計算値:913.8194)。次にTOF-TOFモードに切り替え、このピークのプロダクトイオンスペクトルを測定しました

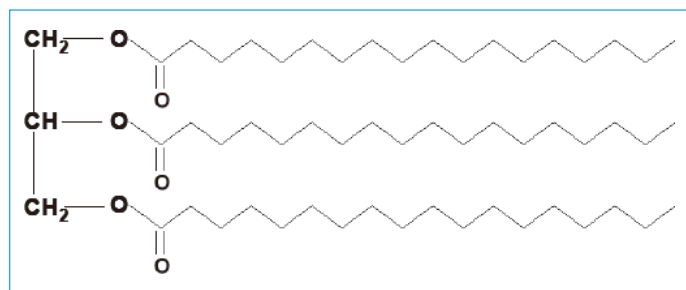


Fig.1 Structure of tristearin.

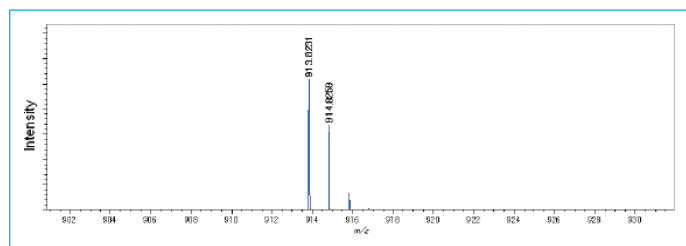


Fig.2 Mass spectrum of tristearin.

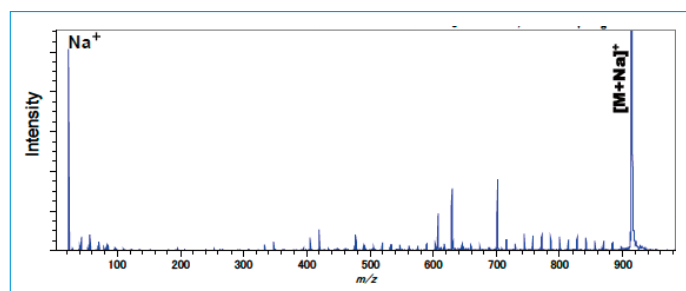


Fig.3 Product ion spectrum of sodium adducted tristearin.

(Fig.3)。グリセリンに付加したNa近傍にチャージが固定されるため、チャージリモートフラグメンテーション (CRF) 由来と思われる規則的なピークが観測されています。 m/z 650-920付近を拡大すると (Fig.4)、ステアリン酸の構造を反映した規則的な等間隔のピークが観測されており (Fig.5)、この領域では3つのステアリン酸の内、1つで開裂が起こったフラグメントイオンが観測されています。

以上のように、TOF/TOF オプションを用いることで、HE-CIDでしばしば見られるチャージリモートフラグメンテーション由来のピークが明確に観測され、構造解析を容易に行うことが可能となります。

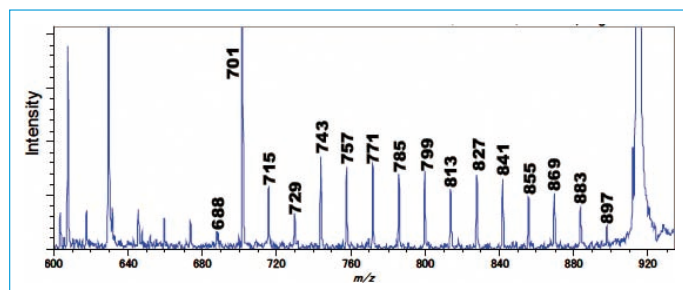


Fig.4 Product ion spectrum of sodium adducted tristearin(enlarged between m/z 650 and m/z 920).

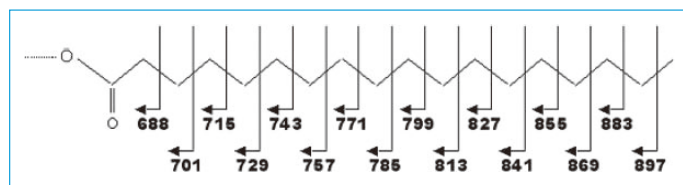


Fig.5 Peak assignment of obtained product ion spectrum.

TOF-TOF オプションを用いた解析

JMS-S3000 MALDI-SpiralTOF

トリオレインの解析

トリオレインは、トリアシルグリセロールの3つの脂肪酸が、全てオレイン酸となった構造を有します (Fig.1)。今回、この物質をJMS-S3000 SpiralTOFのTOF-TOFオプションを用いて、プロダクトイオンスペクトルを測定しました。測定の結果、炭素鎖中に不飽和結合を1つ持つオレイン酸の構造を反映したチャージリモートフラグメンテーション (CRF) 由来ピークが観測できることを確認しました。

メタノールに溶解させた試料にNaIを加えて、Spiralモードで測定したところ (Fig.2)、 m/z 907.7782の位置にピークが観測されました (外標としてPEG 1000を使用しました)。これは、トリオレインのNa付加体のモノアイソトピックイオンと推定されます (計算値:907.7725)。次にTOF-TOFモードに切り替え、このピークのプロダクトイオンスペクトルを測定しました (Fig.3)。グリセリンに付加したNa近傍にチャージが固定されるため、CRF由来と思われる規則的なピークが観測されています。 m/z 600-920付近を拡大すると (Fig.4)、 m/z 891から m/z 807までは以前報告した

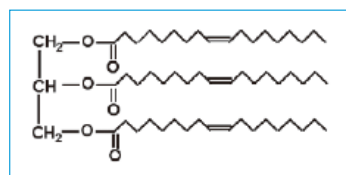


Fig.1 Structure of triolein.

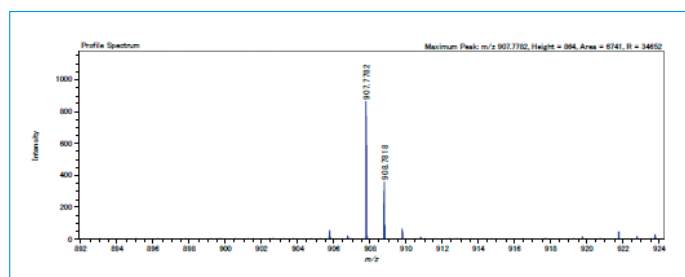


Fig.2 Mass spectrum of triolein.

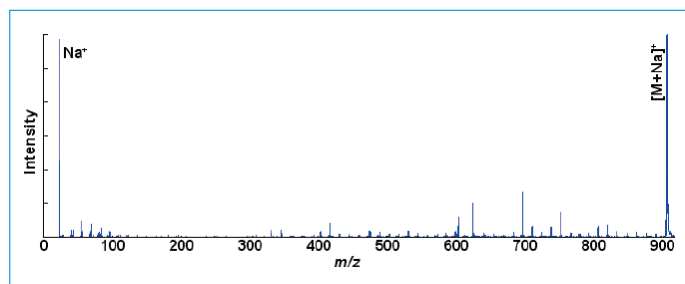


Fig.3 Product ion spectrum of sodium adducted triolein.

トリスチアリンと同様に [1] 14間隔のピークが観測されており、単結合で炭素が結合していることがわかります。 m/z 807から m/z 753の間のピークは他に比べると強度が弱くなっており、ここに不飽和結合が存在することがわかります。また、 m/z 807 から+1の位置にあたる m/z 808のピークも観測されており、これについても不飽和結合が存在するときに特有のピークとされています [2]。 m/z 753から m/z 697までは14間隔のピークが再び観測されており、単結合で結合していることがわかります。各ピークをアサインするとFig.5のようになり、トリスチアリンと同様にこの領域では、3つのオレイン酸のいずれか1つで結合の開裂が起こったフラグメントイオンが観測されています。

以上のように、TOF-TOF オプションを用いた高エネルギーCID 測定を行うことで、CRF由来のピークが明確に観測され、炭素鎖中の不飽和結合位置を容易に同定することが可能となります。

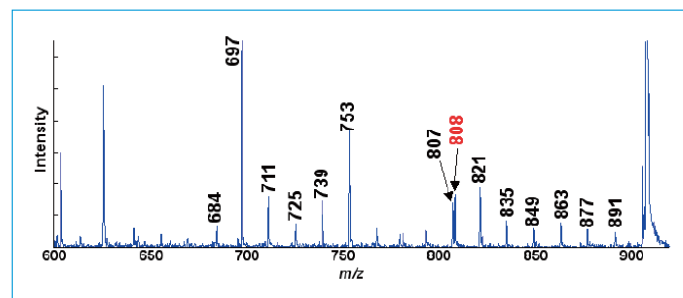


Fig.4 Product ion spectrum of sodium adducted triolein(enlarged between m/z 600 and m/z 920).

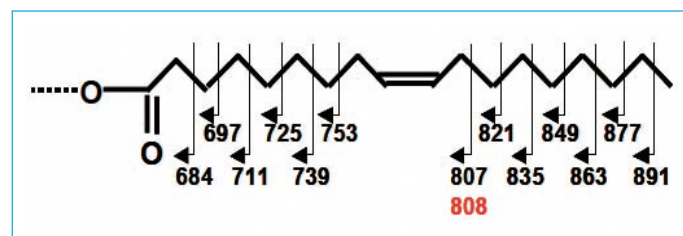


Fig.5 Peak assignment of obtained product ion spectrum.

[1] MS Tips No.178

[2] N. Akimoto, Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan 46 (1998) 228

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	2月	3月	4月	5月
TEM	基本	(1)1011標準	TEMの基礎知識と操作技術				
		(2)1400標準	基本操作技術の習得	21~22			23~24
		(3)2100F標準	基本操作講習	13~15			29~31
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	18			20
		(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	19~20			21~22
		(3)IS試料作製	ISによる各種薄膜試料作製	7~8			
SEM	基本	(1)走査電子顕微鏡入門 ^{New}	SEMの基本原理・操作実習				
		(2)FE-SEM標準コース ^{New}	FE-SEMの原理と操作技術を習得			10~12	22~24
		(2)6700F FE-SEM標準	FE-SEMの基本操作	13~15			
		(3)7000F TFE-SEM標準	TFE-SEMの基本操作		13~15		
		(4)6510/6610SEM標準	JSM-6510/6610 SEM基本操作	6~8	5~7	3~5	14~16
		(5)LV-SEM標準	LV-SEM基本操作		8		17
		(6)EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作	27~28	21~22	25~26	30~31
FIB	基本	(1)JIB-4000標準	FIBの基本操作			22~23	
		(2)JIB-4501標準	SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作				
		(3)JIB-4601F標準	SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作				
	応用	(4)TEM用試料作製	FIBによるTEM用試料作成と試料ピックアップの過程	19~20			
EPMA	基本	(1)EPMA入門 ^{New}	EPMAの原理・基本操作実習			16~19	
		(2)定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	5~8			28~31
		(3)定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	12~13			
		(4)カラーマップ標準	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作	14~15			

*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	2月	3月	4月	5月
初級	NMRビギナーズ*	1日	NMRの基礎知識の整理				14
	構造解析初級*	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習				15
Ver.4	基本	溶液NMR基本 1st*	1D/2Dの基本操作(¹ H、 ¹³ C)	5~6		10~11	
	応用	溶液NMR基本 2nd*	位相検出2Dの基本操作(¹ H、 ¹³ C)	7		12	
	メンテナンス*	拡散係数&DOSY	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			24	
NMR	基本	固体NMR基本*	固体NMR測定の基本操作	27~28			
	応用	TOCSY(1D&2D)*	TOCSY測定の操作と注意点				28
		NOESY(1D&2D)*	NOE測定の操作と注意点	15			
		多核NMR*	多核測定のための知識と基本操作				30~31
		qNMR	qNMRの概要・測定操作	23~24			19
Ver.5	基本	溶液NMR基本 1st*	1D/2Dの基本操作(¹ H、 ¹³ C)	5~6		8~9	
	応用	溶液NMR基本 2nd*	位相検出2Dの基本操作(¹ H、 ¹³ C)	7		10	
	メンテナンス*	拡散係数&DOSY	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			25	
ESR	基本	固体緩和&ROSY*	固体緩和時間ROSY測定操作と注意点		19		
	メンテナンス*	日常的装置管理についての解説と実習		22			
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	(1)T100LC/CS/LP基本	T100LPシリーズの基礎解説と基本操作				
		(2)T100GCV(Win7)基本	T100GCの基礎解説と基本操作(WinXP)				
		(3)T100GCV(FD/FI)(Win7)	T100GCの基礎解説と基本操作(Win7)				
		(4)Q1000GCMkII基本	MSの基礎解説と定性・定量測定		6~7		
		(5)Q1000GC(K9)基本	MSの基礎とK9の定性・定量測定				
		(6)Q1050GC基本 ^{*New}	QMSの概要理解と基本操作	20~21			
		(7)GC/MSビギナーズ	GC/MSの基礎知識				
応用	(1)Escrime基礎	Escrimeの基本操作					
	(2)Escrime応用	Escrimeの応用操作					
	(3)ヘッドスペースStrap	H.S.法によるVOC分析	7	14			

●「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。
 ※応用コースと固体NMR基本コースは、2013年からDelta Ver.4とVer.5の講習を合同で行います。

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>

NMR/ESR講習会のお申し込み、お問い合わせは

(株)JEOL RESONANCE アプリケーションサポートチーム まで
 TEL 042-542-2241
 Email jri-training@j-resonance.com
 開催場所:日本電子(株)本社・昭島製作所

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

2013年1月発行 No. 094

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)528-3211・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