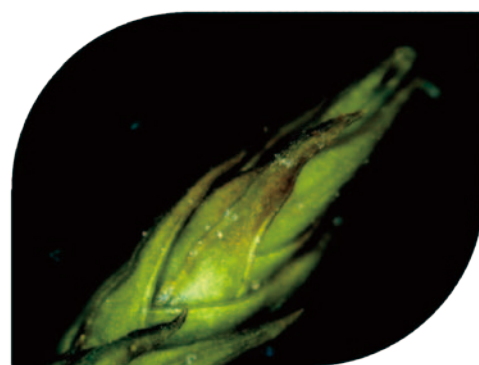
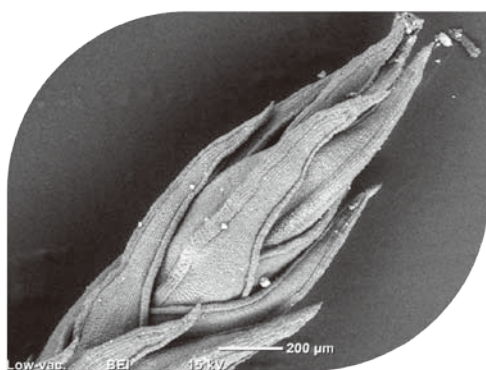


SOLUTIONS NEWS

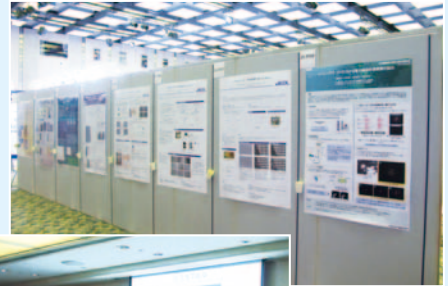
No.096

- **トピックス** ■ **新製品紹介** 窒素キャリアガスを利用した水質基準項目のGC/MS分析例、光学顕微鏡/走査電子顕微鏡リンクシステムmiXcroscopy
- **技術情報** ESI/MSで出現する夾雑物の評価 ■ **製品紹介** リニューアルされた電子顕微鏡用試料作製装置 ■ **JEOL INFORMATION**
- **講習会スケジュール**



JEOL

『日本顕微鏡学会・第69回学術講演会』 出展のご報告



日本顕微鏡学会・第69回学術講演会が 5月 19日(日)～ 22日(水)の4日間、ホテル阪急エキスポパークにて開催されました。5月19日は「生体のしくみを顕微鏡で探る」市民公開講座が開かれ、講演のあと実際に顕微鏡での観察を参加者に体験していただきました。学術講演会では「マクروسコピー：新分野を拓く最先端技術」をテーマに顕微鏡に関する最新技術をはじめ、それを応用した成果、装置技術等が発表され、各セッションでは立ち見が出るなど熱心な討論が行われました。

期間中の5月 20日(月)には公益財団法人風戸研究奨励会第六回〈風戸賞〉受賞講演会が開催され、昨年逝去いたしました弊社創業社長「風戸健二氏を偲んで」と題して、京都工芸繊維大学 塩尻詢名誉教授にご講話を頂きました。さらに文部科学省 研究振興局 安藤慶明基礎研究振興課長、大阪大学 大学院生命機能研究科 難波啓一教授のご講演をいただきました。

今回の風戸賞受賞講演は理化学研究所植物科学研究センター 豊岡公德上級研究員、東京大学大学院工学系研究科 柴田直哉准教授の2名の熱気溢れる受賞講演がありました。

5月 20日と22日には弊社主催のランチョンセミナーを行い

「新型カメラシステムを搭載した透過電子顕微鏡 JEM-1400Plusの紹介」

「2次元から 3次元へ! FIB-SEMによる3D分析の紹介」

「JEOL Cutting Edge technology - Monocromated ARM-」

「大気非暴露冷却クロスセクションポリッシャ(CP)の紹介」の

4テーマを弊社研究員が講演し、約200名のご参加をいただき活気のあるセミナーとなりました。併設の機器展示では、電子顕微鏡JEM-1400Plus、卓上走査電子顕微NeoScope JCM-6000、大気非暴露冷却クロスセクションポリッシャ、Protochips社製Poseidon液中観察試料ホルダーの実機展示をいたしました。また、三次元再構成システム TEM-STEMトモグラフィ、複合ビーム加工観察装置 JIB-4601F、軟エックス線発光分析システム、凍結切断レプリカ作製装置JFD Vなど、パネルでの展示を行いました。

JEOL展示ブースには多くの学会参加者にお越しいただき、厚くお礼申し上げます。

なお、来年の日本顕微鏡学会は 5月 11日～ 13日の日程で、幕張メッセ・国際会議場での開催が予定されております。

表紙：自然色 [Native color] 【日本顕微鏡学会第69回学術講演会 写真コンクール最優秀作品】

都会のアスファルトの片隅にひっそりと生えていたギンゴケをNeoScope™の低真空モードでそのまま観察しました。光学顕微鏡像と重ねることでSEMの詳細な表面情報に加えて、自然の色情報も表現されています。

新大阪駅近くに西日本ソリューションセンターをオープン致しました。

日本電子は、このたび、大阪支店と同ビル(ニッセイ新大阪南口ビル)1階に西日本ソリューションセンターをオープン致しました。当センターは、営業・サービス部門のあるビルの1階に移転したことにより、アプリケーション・営業・サービス部門による一体運営をより強化していけるようになりました。



西日本ソリューションセンターでは日本電子の主力製品を数多く展示いたしております。装置デモンストレーション・見学、依頼試料測定から、設置環境、試料前処理・試料作製用周辺機器、保守部品・試薬販売、保守・メンテナンスまで…あなたの身近な相談窓口としてお役にたちたいと願っています。



走査電子顕微鏡、卓上走査電子顕微鏡、断面試料作製装置、四重極質量分析計装置、エネルギー分散形蛍光X線分析装置、生化学自動分析装置を展示しています。ご自分の試料で測定して頂くことが、私たち日本電子の装置の良さを感じて頂く一番の近道です。

装置が身近にないので測定できない。測定したいが装置を使いこなす自信がない。そんな時は、西日本ソリューションセンターにぜひおいで下さい。あなたのご要望に沿った測定をセンタースタッフがお手伝いします。



常設のセミナールームでセミナーを開催しております。西日本ソリューションセンターには40名以上の方をお迎えできるセミナールームがございます。セミナー、講習会、見学会など定期的を開催しております。弊社装置の基本的な内容・使い方から、お客様のニーズに沿った専門的な講習まで。第一線でご活躍中の先生方の講演や弊社スタッフからノウハウを直接聞くことが出来る場を提供します。



日本電子株式会社 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

昨今のヘリウム供給不足の深刻化により、GC/MSのキャリアガスに水素あるいは窒素といった代替ガスを利用するニーズが高まっています。窒素は、燃焼・爆発の心配がなく、取り扱いが極めて容易ですが、キャリアガスとして使用する場合は、水素に比べて最適線速度が遅く、最適流速域が狭いといった特徴を持つため、従来のヘリウムの測定条件そのままでは、十分な感度と分離が得られない問題があります。本報は、GC/MSのキャリアガスに窒素ガスを使用し、水質基準に関する省令が定める項目のうち、ハロ酢酸類、フェノール類、ホルムアルデヒドについてJMS-Q1050GCを使用して測定を試みた結果を紹介いたします。



JMS-Q1050GC 装置外観

1. ハロ酢酸類

ハロ酢酸類は、クロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチルをMTBEで希釈し、サンプルとして調整しました。告示法においてハロ酢酸類は、溶媒抽出による約11倍の濃縮操作の後、ジアゾメタンにより誘導体化されたメチル化体を測定することになっているため、今回のように予めメチル化されたサンプルを希釈して測定する際の測定濃度は、基準値の1/10に濃縮倍率とメチル化による分子量変化を加味した濃度となります。ハロ酢酸類のメチル化体についてGC/MSとしての測定濃度を計算した結果を表1に示します。

| 化合物名 | 基準値の濃度 (mg/L) | 測定濃度 (mg/L) |
|---------|---------------|-------------|
| クロロ酢酸 | 0.02 | 0.025 |
| ジクロロ酢酸 | 0.04 | 0.048 |
| トリクロロ酢酸 | 0.2 | 0.23 |

表 1 ハロ酢酸類のメチル化体の測定に必要な感度

サンプルの濃度は、上記に示したメチル化体の測定に必要な感度を含む範囲として、0、0.01、0.02、0.04、0.08、0.2、0.4 mg/Lに調製しました。検量線は、すべての濃度のサンプルを測定して作成しました。再現性は、基準値が最も低いクロロ酢酸のメチル化体の測定に必要な感度を下回る濃度の0.02 mg/Lをn=6で連続測定し確認しました。

1.1. 測定条件

分離カラム: ZB-1 (長さ60m、内径0.25mm、膜厚1 μ m)、カラム流量: 0.6mL/min、昇温条件: 50 $^{\circ}$ C(2min)→5 $^{\circ}$ C/min→100 $^{\circ}$ C(0min)→10 $^{\circ}$ C/min→280 $^{\circ}$ C(0min)、注入口温度: 250 $^{\circ}$ C、注入方法: Pulsed Splitless、注入量: 3 μ L、測定方法: SIM、モニターイオン: クロロ酢酸(m/z 77、108)、ジクロロ酢酸(m/z 83、85)、トリクロロ酢酸(m/z 117、119)、イオン源温度: 250 $^{\circ}$ C、インターフェース温度: 250 $^{\circ}$ C

1.2. 測定結果

検量線とその相関係数を図1に示します。

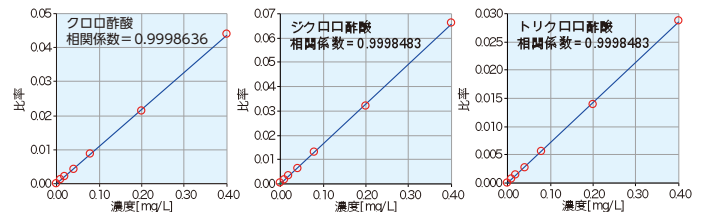


図 1 ハロ酢酸類の検量線

濃度 0.02 mg/Lのサンプルをn=6で連続測定した際の変動係数を表2に示します。

| 化合物名 | 連続測定の定量値 (mg/L) | | | | | | 変動係数 |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目 | 5回目 | 6回目 | |
| クロロ酢酸 | 0.018 | 0.019 | 0.018 | 0.019 | 0.019 | 0.019 | 2.3% |
| ジクロロ酢酸 | 0.018 | 0.018 | 0.019 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 1.6% |
| トリクロロ酢酸 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.019 | 0.017 | 0.017 | 4.8% |

表 2 ハロ酢酸類の変動係数(n=6)

濃度 0.02 mg/Lのサンプルを測定した際のSIMクロマトグラムを図2に示します。

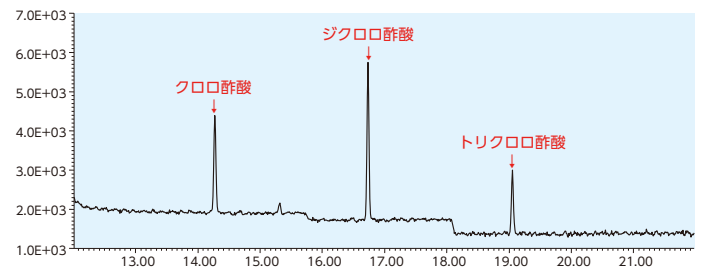


図 2 ハロ酢酸類のSIM クロマトグラム

2. フェノール類

告示法においてフェノール類は、固相抽出により約100倍に濃縮し、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドで誘導体化処理した後に測定しますが、今回は、固相抽出による前処理を省略するため、サンプルはフェノール類を酢酸エチルで直接希釈して調製し、誘導体化処理のみを行い測定しました。サンプルの濃度は、0、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 mg/Lとなるように調整し、検量線は、これらのサンプルを測定して作成しました。サンプルを直接希釈して測定する際に必要な感度は、基準値の1/10に濃縮倍率を乗じた値の0.05 mg/Lとなります。但し、フェノール類は、各単体の化合物の定量結果を合算して定量値とするため、より低い濃度を測定可能であることが求められているため、再現性は、濃度0.005 mg/Lのサンプルをn=6で測定して、変動係数を算出して確認しました。

2.1. 測定条件

分離カラム: ZB-1 (長さ60m、内径0.25mm、膜厚1 μ m)、カラム流量: 0.6mL/min、昇温条件: 50 $^{\circ}$ C(2min)→5 $^{\circ}$ C/min→100 $^{\circ}$ C(0min)→10 $^{\circ}$ C/min→280 $^{\circ}$ C(0min)、注入口温度: 250 $^{\circ}$ C、注入方法: Pulsed Splitless、注入量: 3 μ L、測定方法: SIM、モニターイオン: フェノール(m/z 151、166)、2-クロロフェノールおよび4-クロロフェノール(m/z 185、200)、2,4-ジクロロフェノールおよび2,6-ジクロロフェノール(m/z 219、234)、2,4,6-トリクロロフェノール(m/z 253、268)、イオン源温度: 250 $^{\circ}$ C、インターフェース温度: 250 $^{\circ}$ C

質基準項目のGC/MS分析例の紹介

量分析計

2.2. 測定結果

検量線とその相関係数を図 3に示します。

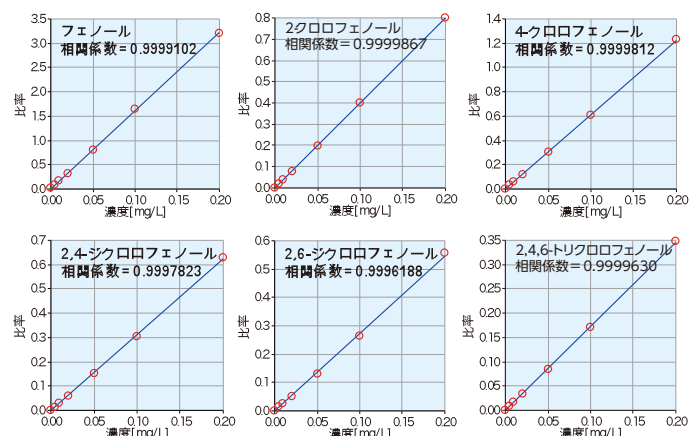


図 3 フェノール類の検量線

濃度 0.005 mg/Lのサンプルをn=6で連続測定した際の変動係数を表 3に示します。

| 化合物名 | 連続測定の定量値 (mg/L) | | | | | | 変動係数 |
|------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目 | 5回目 | 6回目 | |
| フェノール | 0.006 | 0.0061 | 0.0062 | 0.0062 | 0.0064 | 0.0063 | 2.1% |
| 2-クロロフェノール | 0.005 | 0.0049 | 0.005 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0048 | 1.2% |
| 4-クロロフェノール | 0.0048 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0048 | 0.0048 | 0.0049 | 0.6% |
| 2,4-ジクロロフェノール | 0.0048 | 0.0047 | 0.005 | 0.0046 | 0.0052 | 0.0047 | 4.5% |
| 2,6-ジクロロフェノール | 0.0047 | 0.0048 | 0.0049 | 0.0046 | 0.0051 | 0.0047 | 3.7% |
| 2,4,6-トリクロロフェノール | 0.0048 | 0.0056 | 0.0055 | 0.0052 | 0.0055 | 0.0057 | 5.9% |

表 3 フェノール類の変動係数(n=6)

濃度 0.005 mg/Lのサンプルを測定した際のSIMクロマトグラムを図 4に示します。

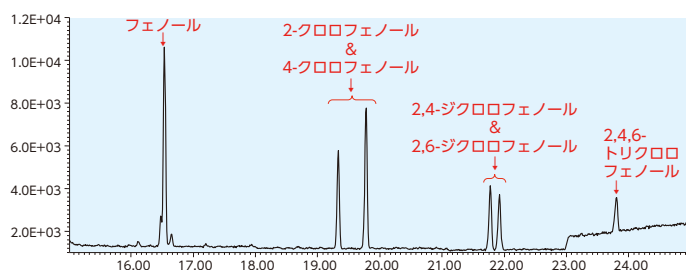


図 4 フェノール類のSIM クロマトグラム

3. ホルムアルデヒド

告示法においてホルムアルデヒドは、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミンによる誘導体化処理の後、溶媒抽出にて約10倍に濃縮し測定されますが、今回これら前処理を省略するため、サンプルは予め誘導体化されたO-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ホルムアルドキシムをn-ヘキサンで直接希釈して調製しました。

サンプルの濃度は、0、0.06、0.12、0.24、0.6、1.2、2.4 mg/Lとなるように

調整し、検量線は、これらのサンプルを測定して作成しました。ホルムアルデヒドについて、サンプルを直接希釈して測定する際に必要な感度は、基準値の1/10に濃縮倍率を乗じた値の0.08mg/Lとなります。加えて今回は、誘導体化処理による分子量の変化を加味する必要があるため、最終的に必要な感度は、誘導体化処理前後のモル質量の比率7.5(=225.12/30.03=O-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ホルムアルドキシムの分子量/ホルムアルデヒドの分子量)を乗算した値の0.6mg/Lとなります。今回は、さらに1/10の濃度の0.06 mg/Lのサンプルをn=6で測定し、再現性を確認しました。

3.1. 測定条件

分離カラム: ZB-1 (長さ60m、内径0.25mm、膜厚1μm)、カラム流量: 0.6mL/min、昇温条件: 50℃(2min)→5℃/min→100℃(0min)→10℃/min→280℃(0min)、注入口温度: 250℃、注入方法: Pulsed Splitless、注入量: 3μL、測定方法: SIM、モニターイオン: ホルムアルデヒド(m/z 161、181、195)、イオン源温度: 250℃、インターフェース温度: 250℃

3.2. 測定結果

検量線とその相関係数を図 5に示します。

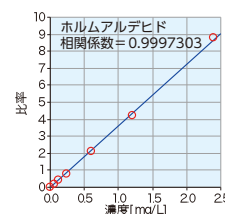


図 5 ホルムアルデヒドの検量線

濃度 0.06 mg/Lのサンプルをn=6で連続測定した際の変動係数を表 4に示します。

| 化合物名 | 連続測定の定量値 (mg/L) | | | | | | 変動係数 |
|----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目 | 5回目 | 6回目 | |
| ホルムアルデヒド | 0.054 | 0.054 | 0.054 | 0.054 | 0.053 | 0.053 | 1.1% |

表 4 ホルムアルデヒドの変動係数(n=6)

濃度 0.06 mg/Lのサンプルを測定した際のSIMクロマトグラムを図 6に示します。

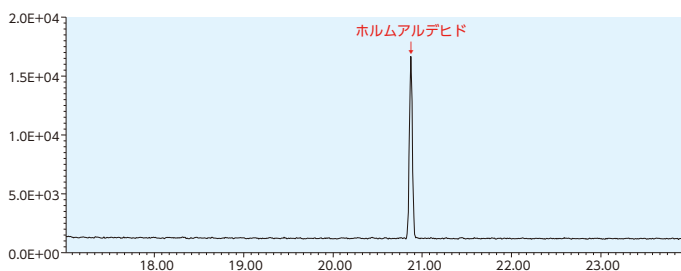


図 6 ホルムアルデヒドのSIM クロマトグラム

TEM/SEM

製品紹介

凍結切断レプリカ作製装置、親水化処理装

凍結切断レプリカ作製装置

JFD V [EM-19501 JFD V]

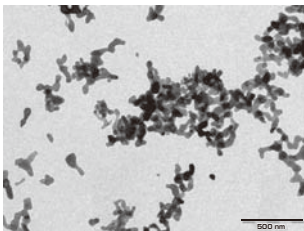
液中ナノ粒子の観察技術

- 凍結切断レプリカ作製装置(JFD-V)は、生物試料や軟試料、溶液試料を電子顕微鏡観察するための試料作製装置です。
- 凍結によって物理固定された試料から、レプリカ膜を作製することにより、液中本来の構造を観察することができます。

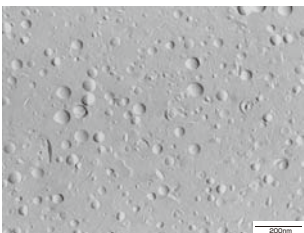
クライオ抽出レプリカ法

試料中の微細な介在物、析出物などをカーボンレプリカ膜に抽出する方法です。

溶液や粘性物中に存在する微粒子の状態観察・分析に適しており、材料分野に幅広く使われております。



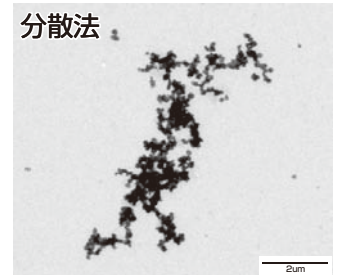
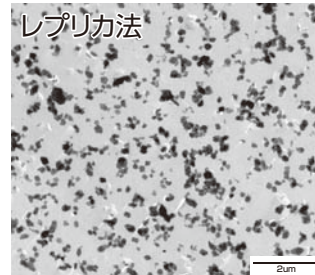
試料：インク
【クライオ抽出レプリカ法】



試料：エマルジョン
【フリーズ・フラクチャー法】



分散法との比較



試料：顔料【クライオ抽出レプリカ法】
分散法では、乾燥時に粒子の凝集が起こりますが、レプリカ法による観察では液中で均一に分散された試料本来の様子を観察することができます。

電子顕微鏡用親水化処理装置 DII-29020HD

透過電子顕微鏡(TEM)や走査電子顕微鏡(SEM)の試料作製に幅広く応用できる親水化処理専用装置です。

操作は簡単、処理開始から完了まで全自動で処理されます。

TEM支持膜表面の親水化

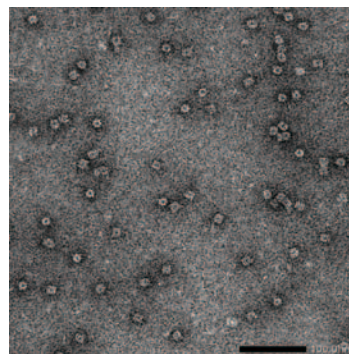
支持膜表面の親水化処理を行うことにより、水溶液サンプルをはじくことなく支持膜上に分散することができます。

ウルトラミクローム用ダイヤモンドナイフ刃先の親水化

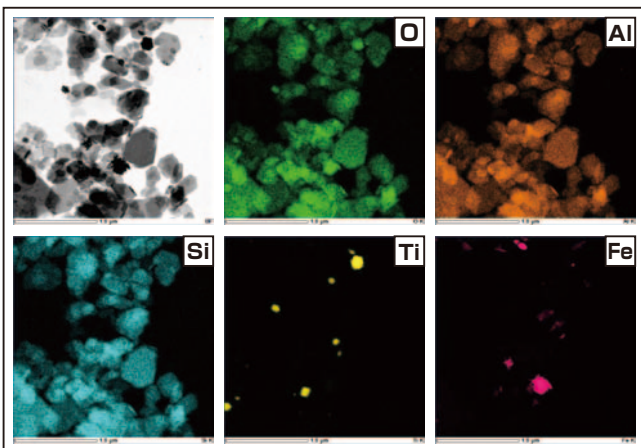
ダイヤモンド刃先が簡単に親水性になります。このためにボート内の水がナイフ先端まで行きわたり、水面調整が容易にできます。

SEM用試料支持台の親水化

アルミニウム箔、炭素板などの試料支持台を親水化でき、水溶液に懸濁した粉末試料を分散する時に最適です。



試料：ファージ



乳化物中に分散する粒子のMAP分析
試料：液状化粧品 【クライオ抽出レプリカ法】

微鏡用試料作製装置

装置、コーティング装置、冷却クロスセクションポリッシャ

オートファインコーター JEC-3000FC

走査電子顕微鏡 (SEM) の試料作製装置として、生物などの非導電性試料への各種金属コーティングを短時間に効率よく行えるイオンスパッター装置です。

アルゴンガスパーズ機能を利用することで、効率のよいスパッタリングができます。

陰極に永久磁石を内蔵させ、効率のよいグロー放電によるスパッタリングを行うことができます。

操作が簡単で、短時間で粒状性に優れたコーティングが行えます。

主な仕様

- スパッタリング方式 マグネトロン型
- 使用圧力 20Pa以下
- スパッタリング電流 10、20、30、40mA
- ターゲット 白金 (Pt) 標準、Au、Au-Pd、Pt-Pd (オプション)
- 試料台 直径64mm
- 真空チャンバー 120mm (外径) × 100mm (高さ)



イオンスパッタリング装置 スマートコーター

走査電子顕微鏡 (SEM) で扱う試料に金属 (Au、Pt) コーティングを施し、試料のチャージアップを防止し、二次電子の発生効率を向上させることにより、観察画像の画質を改善することができます。

主な仕様

- スパッタ方式 2極水平電極放電方式
マグネトロンスパッタリング方式
- 使用真空度 ~4Pa
- 試料室サイズ 88mmφ (内径) × 100mm (D)
- ターゲットサイズ 49.5mmφ × 0.1mm (厚)
- コーティング時間 0.5min/1min / 2min (選択)



冷却クロスセクションポリッシャ (大気非暴露搬送機構付)

ターボ分子ポンプで排気されるチャンバに冷却機能を取り付け、液体窒素で冷却しながら試料を加工することで試料の熱ダメージを軽減できる試料作製ができます。

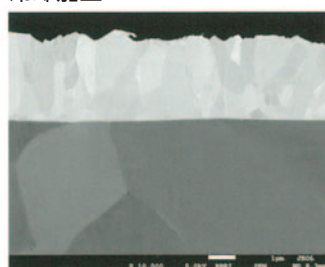
- 加工時に試料を液体窒素で冷却することにより、熱ダメージを軽減することができます。
- 冷却保持時間が長く、液体窒素の消費量を抑えた機構
- 液体窒素を入れたまま短時間で試料の冷却、室温戻し、取り外しが可能。
- 大気非暴露環境下で加工から観察まで行うための搬送機構がつけられています。

主な仕様

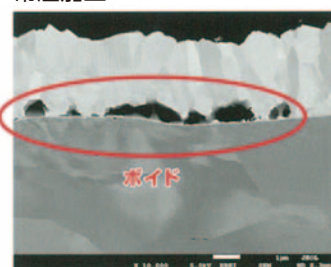
- イオン加速電圧 2~8 kV
- ミリングスピード 300 μm/h (2時間の平均値、加速電圧: 8kV、Si換算、エッジ距離 100 μm)
- 使用ガス Arガス
- 最大搭載試料サイズ 11mm (幅) × 8mm (長さ) × 3mm (厚さ)
- -100℃冷却到達時間 60分以内
- 試料ホルダー冷却温度 -120℃以下
- 大気非暴露機構 Arガス雰囲気によるトランスファーベッセル方式
- 操作法 タッチパネル
- 加工位置合わせ方法 CCDカメラによる位置確認



冷却加工



常温加工



試料:亜鉛鋼板

GC/MSのスペクトル解析の過程でフタル酸エステルなどの可塑剤成分は目的の試料中に出現し、その解析に夢中になり、後で夾雑成分と知って落胆したことを経験している。同様にLC/MSではさらに多くのバックグラウンドイオンや夾雑物がある。すでにフタル酸エステル類に加えて、台所洗剤や石鹼成分など種々の夾雑物の存在を確認している。洗剤中のアニオン界面活性剤成分を薬物代謝物である硫酸抱合体と間違えて解析を進めたこともある。このように夾雑物成分の存在を知らずにマススペクトル解析を進めると界面活性剤成分や溶媒中の不純物成分、容器から出現する添加剤成分を新規の物質と勘違いし、辛苦を味わうこともある。これらの夾雑成分を把握しておくことはスムーズなスペクトル解析を与え、研究の進展に役立つ。ここでは、LC/MS測定で遭遇したバックグラウンドイオンや夾雑成分について記す。

1. ESI測定時のバックグラウンドイオン

GC/MSでは窒素、酸素、水、二酸化炭素などのスペクトルに加えて、カラムからの液相に由来するシリコン系のバックグラウンドイオンが出現する。しかし、LC/MS測定では大気成分やODSカラムのオクタデシルシリル基に相当する成分は出現しない。また、移動相として使用する水、メタノール、アセトニトリル溶媒はイオン化されにくく、それらの存在は無視できるほど小さい。スペクトル上に出現するバックグラウンド成分は溶媒中の不純物や流路に存在する有機物成分である。

図-1に常時、出現するバックグラウンドイオンの正と負イオンESIスペクトルを示す。メタノール100%の条件下で測定した。

それぞれのピークを帰属すると、移動相のメタノール溶媒に由来するピークは観察されていない。正イオン検出では301と413にフタル酸エステル類の(M+Na)ピークが観察される。スペクトルは以下のように帰属した。

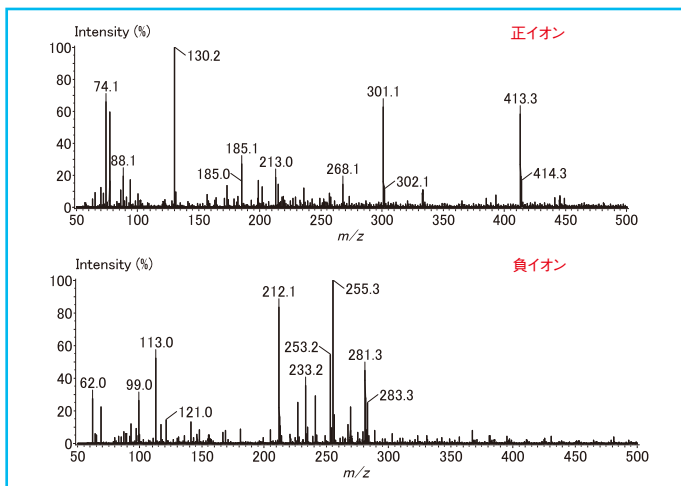


図-1 メタノール100%の条件下で測定した時の正と負イオンESIスペクトル

1) 正イオン検出

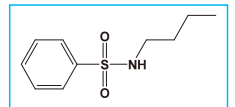
- 74 モノブチルアミンの組成に一致
- 130 ジブチルアミン
- 301 ジブチルフタル酸エステルの(M+Na)、
- 413 ジオクチルフタル酸エステルの(M+Na)

正イオン検出ではGC/MS同様にフタル酸エステル類の分子量関連ピークが観察される。環境中に多量に存在しており、どこにでも存在する夾雑物である。ここでは溶媒中に含まれているのか、素材から出現しているのか、起源が特定できない。ジブチルアミンは移動相の緩衝液として酸性物質の分析に利用することがあり、メモリーとして流路に残留している。

2) 負イオン検出

- 62 NO₃の組成に相当
- 113 トリフルオロ酢酸
- 212 N-ブチルベンゼンスルフォアミド
- 255 パルミチン酸
- 281 オレイン酸
- 283 ステアリン酸

負イオンスペクトルでは正イオン検出と異なり、負イオンになりやすい脂脂肪酸などの成分が検出されている。ピーク113はトリフルオロ酢酸由来である。移動相に用いることがあり、メモリーとして残留している。他には酢酸やギ酸も使うことがあるが、その時はそれぞれ59、45に出現する。ピーク212は(M-H)として精密質量測定結果からN-ブチルベンゼンスルフォアミド(C₁₀H₁₅SO₂N)と特定した。その化学構造を示す。



ポリアミドの可塑剤として利用されており、装置の配管素材から溶出していると考えられる。水の多い系で出現し、正イオン検出では214に(M+H)として観察される。ピーク255、281、283はパルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸の(M-H)ピークに相当している。おそらく石鹼成分や界面活性剤に由来していると思われる。

移動相条件によっては、これらのバックグラウンドピークの強度差はあるが、日常の装置の性能の評価に利用している。例えば413はジオクチルフタル酸エステルのナトリウム付加イオンに相当するが、そのイオン強度や精密質量に注目することにより、日常の装置の感度、分解能、質量精度の性能を把握している。また、これらのバックグラウンドイオンは精密質量を計算するときの内部質量校正の基準にすることができる。

2. シリコンゴム

シリコンゴム製品は日常の生活用品に利用されており、環境中には関連の成分が多量に溶出している。そのため試料の前処理の過程で溶出してそのスペクトルに遭遇することがある。ひとつの例としてオートサンプラーの試料管のふたとして使用するセプタムである。シリンジで突き刺したときに、その屑が試料中に溶け出し、夾雑物として出現する。図-2にカラムを通さずメタノール溶媒のみをフロー注入で測定したESIスペクトルを示す。

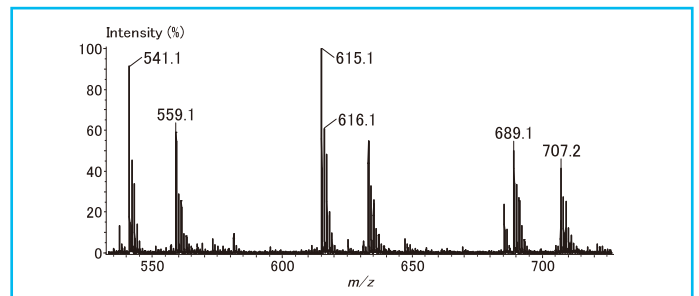


図-2 シリコンセプタムから溶出する成分のESIスペクトル

スペクトルは541を起点に74ごとに1000以上に渡って出現している。74はC₂H₆SiOのジメチルシリコンエーテル部に相当する。帰属すると541は(C₂H₆SiO)₇のナトリウム付加イオンの質量に相当し、精密質量はその組成で一致している。環状構造を有していると推察する。また、ODSカラムによる測定を行うと、メタノール100%の条件下で溶出してくる。図-3にメタノール条件下で測定した時のトータルイオンクロマトグラムを示す。それぞれのクロマトピークを解析したところほとんどの成分はシリコン成分であった。

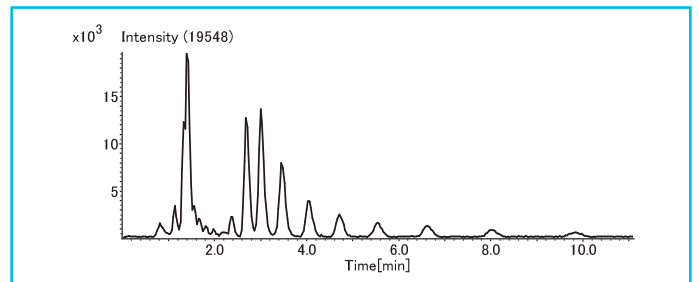


図-3 シリコンセプタムから溶出する成分のトータルイオンクロマトグラム

2.6分のクロマトピークのスペクトルは610に(M+NH₄)で出現し、n=8のオリゴマーに相当している。これを基準に順に溶出している。その中で10分に出現するスペクトルを図-4に示す。

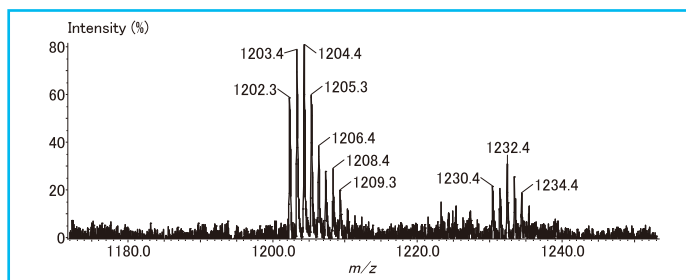


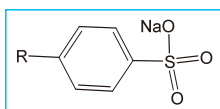
図-4 10分近くに溶出する成分のESIスペクトル(n=16の成分に相当する)

モノアイソトピック質量1202はアンモニア付加ピークを与えている。その+1、+2、+3の同位体ピークが強く出現し、16個のSi元素の存在を示している。解析するとn=16のオリゴマーで化学組成は(C₂H₆SiO)₁₆に相当している。オートサンプラーを利用した測定は便利であるけれど、シリコンオリゴマー成分がカラムに残り分析を妨害することがある。オートサンプラーで自動測定を行う時は、シリコン溶出物を追い出すためにメタノール100%で20分以上の置換が必要である。また、スペクトル解析を行う時は、このようなシリコン化合物のスペクトルの出現に配慮しなければならない。

3. 界面活性剤

身近には台所洗剤、石鹸成分などがある。大量に消費され環境中に排出されている。脂溶性が高く、目的とする化合物とともに抽出され、分析を妨害することがある。界面活性剤の成分はポリエチレングリコールやその脂肪酸エステルから成る。そのため44uごに出現し、たびたびスペクトル中に観測される。10年以上前に台所洗剤を評価したことがあるが、その時の成分はアルキルベンゼンスルホン酸、オレフィンスルホン酸ナトリウム、脂肪酸アルカノールアミドなどから成るアニオン成分とカチオン成分の混合物であった。現在、これらの成分は環境中に蓄積されている。

これらのアニオン系成分注目し負イオン測定を行なうと、m/z 80、97に硫酸エステルの存在を示すフラグメントイオンと(M-H)イオンが検出される。典型的な成分としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムがある。その構造を示す。



ナトリウムイオンが脱離したピーク297、311、325、339に出現する。帰属すると側鎖R:C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃の成分に相当する。

現在、市販されている台所洗剤の正と負イオンESIスペクトルを図-5に示す。容器に表記してある成分名に注目して解析した。

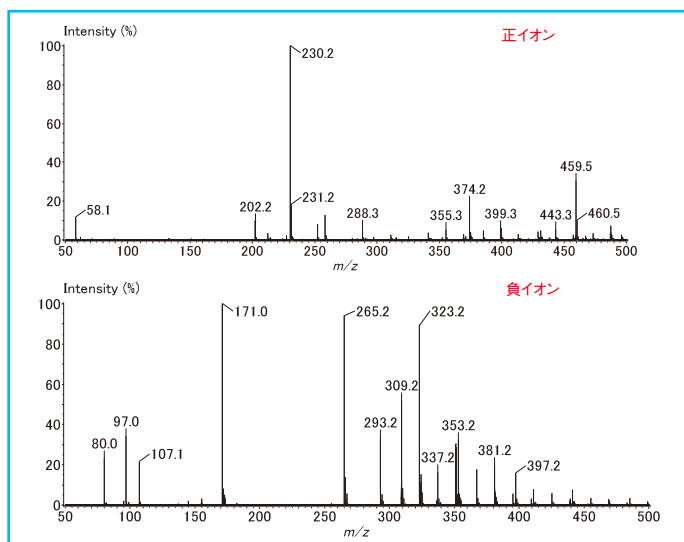


図-5 台所洗剤の正と負イオンESIスペクトル

1) 正イオンESIスペクトル

正イオンスペクトルは(M+H)や(M+Na)ピークを考慮し、以下のように帰属した。
 58:4級アンモニウム塩のフラグメントイオン CH₂N(CH₃)₂
 230:アルキルアミンオキシド C₁₂H₂₅N(CH₃)₂Oの(M+H)
 459:アルキルアミンオキシドの(2M+H)
 202、258:アルキルアミンオキシド(R:C₁₀、C₁₄)の(M+H)
 288:アルカノールアミンR-OCH₂CH₂NH-CH₂CH₂OH(R:C₁₃)の(M+H)
 355(n=3)、399(n=4)、443(n=5) C₁₃H₂₇·O-(CH₂CH₂O)nHのNa付加ピーク

2) 負イオンESIスペクトル

負イオンスペクトルを帰属すると(M-H)ピークを考慮し以下のように帰属した。
 80、97:SO₃、SO₄Hに相当し、硫酸塩のフラグメントイオン
 171:CH₃-C₆H₄-SO₃
 107:CH₃-C₆H₄-O フラグメントイオン
 R-O(CH₂CH₂O)_n-SO₃ ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル
 R=C₁₂H₂₅ 265、309、353、397: n=0、1、2、3…… 265+44n
 R=C₁₄H₂₉ 293、337、381、425
 323、381、439 ポリオキシプロピレンアルキルエーテル硫酸エステル
 265+58n

4. 試料容器のバックグラウンド成分について

ポリプロピレン系の材質の試験器具は安価であり、取り扱いやすく、ガラス製の試験器具に代わって使用されている。

しかしESI測定の時、ポリプロピレン系容器からのコンタミと推察されるスペクトルを経験している。貴重な試料を分画して精製しても、分析に使用する容器が汚染されているは無に等しい。プラスチック容器には透明性、可塑性、安定性を付与するために可塑剤や老化防止剤などの化学物質が添加されている。

あるメーカーのコンカルチューブを購入し、それを用いて試料を作成して測定したところ、質量338に強いスペクトルを観測した。未知の成分と思われる分子イオンと判定したが、後で容器からのコンタミ成分と気づいた。構造解析のために精密質量測定を行ったところ、338.340の質量が得られた。組成演算を行なったところC₂₂H₄₄NOの結果が得られた。炭素数C₂₂の脂肪酸アミドの組成に一致し、エルカ酸アミド(J.MassSpectrom.,Jpn 159, 41 1993)と判定した。剛性の付与、難燃性、透明性の向上を計るためにポリプロピレンの素材に添加されている物質である。同様に他の10mLの遠沈管では質量282のスペクトルを経験し、同様にオレイン酸アミドと推察した。プラスチック製の容器は安価で「使い捨て」ができ便利であるが、水以外の有機溶媒の使用は避けたい方がよい。できるかぎりガラス管の使用を推奨する。

まとめ

ESIスペクトルに出現するフタル酸エステルなどのバックグラウンドイオンやシリコンゴム、台所洗剤中の界面活性剤、ポリプロピレン容器から溶出する夾雑成分について記した。これらの成分はクロマト的にはUV吸収が乏しく、また脂溶性が高く見逃されやすい。固相抽出を行うと試料成分とともに溶出し、厄介な成分である。また、ODSカラムに残りやすく、時にはカラムの洗浄が必要である。自動分析や前処理過程でカラム分画を行うときはこれらの成分の存在に注意しなければならない。

試験器具の材質としてポリプロピレン製の容器は便利ではあるが、メタノールなどの有機溶媒を使用すると添加剤が溶出してくる。実験器具はガラス製の容器の使用を推奨する。高価で使い捨てはできず、界面活性剤で洗浄することが多くなるが、十分な洗浄が必要である。このような夾雑成分を避けるためには、洗浄後に300℃以上の高温で乾燥して使用するなどの配慮も必要である。

未知のスペクトルに遭遇したら、上に記したバックグラウンド成分に着目して解析を進め、よりよい研究が推進することを願う。



近年バイオ研究や材料開発において、光学顕微鏡と走査電子顕微鏡(SEM)のそれぞれで得た情報を相関させ、より多方面から微細構造の解析を行うニーズが高まっています。そのニーズに応えるため、電子顕微鏡メーカーである弊社は、大手光学顕微鏡メーカーである株式会社ニコンと協業し、光学顕微鏡・走査電子顕微鏡連携システム「miXcroscopy」を完成致しました。

光学顕微鏡と走査電子顕微鏡の試料ホルダを共通化し、ステージ情報を専用のソフトウェアで管理することにより、光学顕微鏡で観察した箇所をシステムに記憶させ、同一視野を走査電子顕微鏡でさらに拡大して微細構造観察ができるようになりました。

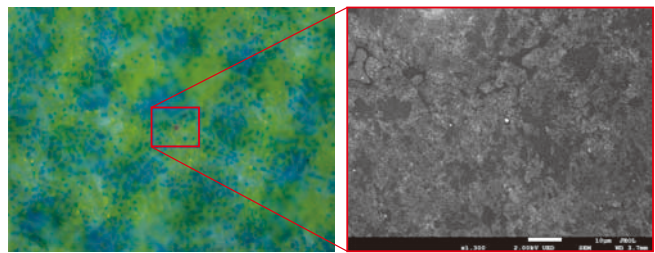
光学顕微鏡で観察ターゲットを見逃すことなく、シームレスに走査電子顕微鏡で観察することが可能となり、光学顕微鏡像と走査電子顕微鏡像との比較検証がよりスムーズで容易にできるようになりました。



光学顕微鏡



走査電子顕微鏡



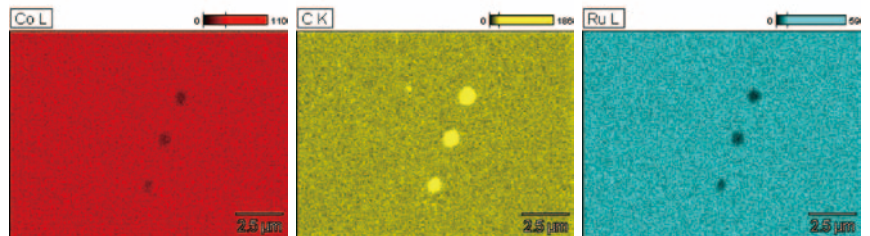
レーザープリンター印刷面(光学像)

レーザープリンター印刷面(二次電子像)



ハードディスク(光学像)

ハードディスク(二次電子像)



ハードディスク(EDS元素マップ)

主な仕様

- 対象光学顕微鏡(株式会社ニコン製 ECLIPSE LV-N シリーズ)
- 対象走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製 JSM-7800F, JSM-7610F 他)
- 光学顕微鏡・電子顕微鏡リンクソフト
- 光学顕微鏡・電子顕微鏡共通ホルダ
- 観察機能/ 光学顕微鏡:明視野、暗視野、微分干渉、簡易偏光、落射蛍光
- 観察機能/ 電子顕微鏡:次電子像、反射電子像

問い合わせ先

日本電子株式会社[JEOL]
電子光学機器営業本部
EO販売促進室SM販売促進グループ
TEL:042-528-3353

夏季特別講習会のご案内

～JEOLで過ごす夏～

「生物系TEM試料作製夏得コース」*

夏休み限定でお得なコース「～JEOLで過ごす夏～生物系TEM試料作製夏得コース」を開催いたします。電子顕微鏡の生物試料作製の短期集中コースで、そして、自分のサンプルを使つての実践コースです。

ところ: 日本電子株式会社 開発館
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2
JR青梅線 中神駅北口下車 徒歩10分、
またはJR中央線 立川駅下車 タクシー20分

日程: 2013年8月12日(月)～16日(金)
または2013年8月19日(月)～23日(金)

日程・内容

- 1日目: 座学・固定・脱水
- 2日目: 置換・樹脂包埋
- 3日目: 重合・ミクローム(超薄切片作製練習)・
ガラスナイフ作製など
- 4日目: ミクローム(実試料にて超薄切片作製)・染色
- 5日目: ミクローム(実試料にて超薄切片作製)・染色・
TEM観察

☆内容は進み具合により前後する場合がございます

受講料: お盆 特価 ¥50,000円(税別) 【8/12～16】
夏休み特価 ¥80,000円(税別) 【8/19～23】

定員: 6名(最小実施人数:3名)

対象者: TEMで見たい試料があり未経験の方、
あまり経験のない方

※試料は持参していただけます。事前にご相談下さい。

お問合せ先: 日本電子株式会社テクニカルサポートセンター
講習受付

電話: 042-544-8565

*本講習会は保守特典の適用外になります。

2013 JEOLユーザーズミーティング開催のお知らせ

例年開催し、多くのユーザーよりご好評をいただいております「2013 JEOLユーザーズミーティング」を下記の通り開催予定しております。
詳しくは弊社よりのダイレクトメールにて、ご案内いたします。

2013 JEOLユーザーズミーティング開催予定

| 開催地 | 名称 | 開催日 | 会場 |
|-----|-------------------------------------|------------------|---------------------------|
| 東京 | 2013 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング | 10/3(木) ～4(金) | 東京大学武田先端知ビル 武田ホール |
| 大阪 | 2013 EPMA・表面分析 ユーザーズミーティング | 10/18(金) | 千里ライフサイエンスセン ター ライフホール |
| 大阪 | 2013分析機器・MS ユーザーズミーティング | 11/19(火) | 千里ライフサイエンスセン ター ライフホール |
| 大阪 | 2013分析機器・NMR ユーザーズミーティング | 11/20(水) | 千里ライフサイエンスセン ター ライフホール |
| 東京 | 2013分析機器・MS ユーザーズミーティング | 12/4(水) | 東京大学武田先端知ビル 武田ホール |
| 東京 | 2013分析機器・NMR ユーザーズミーティング | 12/5(木) ・6(金) | 東京大学武田先端知ビル 武田ホール |
| 東京 | 2013TEM(透過電子 顕微鏡)ユーザーズミー ティング | 12/13(金) | 東京大学武田先端知ビル 武田ホール |

*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。

セミナー開催のご案内

初心者のための電顕入門講座

と き: 2013年8月23日(金)

と ころ: 日本電子株式会社 開発館
(JR青梅線 中神駅北口下車 徒歩10分、またはJR中央線
立川駅下車 タクシー20分)

講 師: 社外講師および日本電子(株)開発部員 ほか

定員: 50名 **参加費:** ¥10,000円(学生¥7,000円)(税別)

お問い合わせ

日本電子株式会社「初心者のための電顕入門講座」事務局
担当: 腰越(こしごえ)、忍足(おしだり) TEL:042-528-3384

SEM/EDSセミナー(東京会場)

と き: 2013年8月27日(火)

と ころ: 連合会館 大会議室(JR中央線 御茶ノ水駅より徒歩5分)

講 師: 日本電子(株)データソリューション事業部
テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部員

定員: 120名 **参加費:** ¥10,000円(税別)

SEM/EDSセミナー(仙台会場)

と き: 2013年8月28日(水)

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)

講 師: 日本電子(株)データソリューション事業部
テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部員

定員: 30名 **参加費:** ¥10,000円(税別)

SEM/EDSセミナー(大阪会場)

と き: 2013年9月10日(火)

と ころ: 新梅田研修センター
(JR大阪駅<中央北口>から直通シャトルバスで5分、
徒歩で約10分)

講 師: 日本電子(株)データソリューション事業部
テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部員

定員: 100名 **参加費:** ¥10,000円(税別)

SEM/EDSセミナー(福岡会場)

と き: 2013年9月11日(水)

と ころ: 福岡朝日ビル B1階 16号会議室(JR博多駅[博多口]前)

講 師: 日本電子(株)データソリューション事業部
テクニカルサポートセンター R&Dビジネスサポート部員

定員: 30名 **参加費:** ¥10,000円(税別)

第16回実践マスペクトロメトリーセミナー

と き: 2013年10月7日(月)～8日(火)の2日間

と ころ: (社)日本化学会 化学会館 7階ホール
(JR中央線 御茶ノ水駅より徒歩3分)

講 師: 高山 光男先生(横浜市立大学)

定員: 50名 **参加費:** ¥47,000円(税別)

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
ソリューションビジネス本部 担当: 山本(やまもと)まで
TEL: 042-526-5095 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。

※保守契約に加入されているお客様は無料にて参加できます
(但し、1社1名/年1回)。

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。

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 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 |
|------|-------------------|----|----------------------------|--------------|----------------|-------|-------|
| TEM | ① 1011標準 | 2日 | TEMの基礎知識と操作技術 | | | | |
| | ② 1400標準 | 2日 | 基本操作技術の習得 | 29~30 | 12~13 | 10~11 | 14~15 |
| | ③ 2100F標準 | 3日 | 基本操作講習 | 28~30 | 11~13 25~27 | 23~25 | 20~22 |
| 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 | 26 | 9 | 7 | 11 |
| | ② ウルトラスクローム | 2日 | ミクロームの切削技法と実習 | 27~28 | 10~11 | 8~9 | 12~13 |
| | ③ IS試料作製 | 2日 | ISIによる各種薄膜試料作製 | 8~9 | | 10~11 | |
| SEM | ① 走査電子顕微鏡入門 New | 1日 | SEMの基本原理・操作実習 | | | | |
| | ② FE-SEM標準コース New | 3日 | FE-SEMの原理と操作技術を習得 | 21~23 | 18~20 | 16~18 | 20~22 |
| | ③ 6510/6610SEM標準 | 3日 | JSM-6510/6610 SEM基本操作 | 7~9 14~16 | 3~5 | 9~11 | 12~14 |
| | ④ LV-SEM標準 | 1日 | LV-SEM基本操作 | | 6 | | 15 |
| | ⑤ EDS分析標準 | 2日 | JED-2300EDS基本操作 | 29~30 | 24~25 | 24~25 | 28~29 |
| | ⑥ CP試料作製 | 2日 | CPIによる断面試料作製技法と実習 | 27~28 | | 22~23 | |
| FIB | ① JIB-4000標準 | 2日 | FIBの基本操作 | | | | |
| | ② JIB-4501標準 | 3日 | SEM/FIBの基本とJIB-45シリーズの操作 | | | | |
| | ③ JIB-4601F標準 | 3日 | SEM/FIBの基本とJIB-46シリーズの操作 | 19~21 | | | |
| FIB | ① TEM用試料作製 | 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 | ① EPMA入門 New | 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 | 27~30 | | | 26~29 |
| | ③ 定量分析標準 | 2日 | JXA-8000シリーズ定量分析基本操作 | | 2~3 | | |
| | 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 | | 4~5 | | |

*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、出張講習を行いません。
 ・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 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 |
|-----|------------------|----|----------------------|-------|----|-----|-----|
| SEM | ① 6510/6610SEM標準 | 2日 | JEM-6510/6610SEM基本操作 | 20~21 | | | |
| | ② EDS分析標準 | 2日 | JED-2300EDS基本操作 | 22~23 | | | |
| | ③ CP試料作製 | 1日 | CPIによる断面試料作製技法 | | | | |

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 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 | | |
|------|---|--------------|--------------|--|---|-------|-------|-------|-------|
| NMR | 初級 | NMRビギナーズ | 1日 | NMRの基礎知識の整理 | | | 22 | | |
| | | 構造解析初級 | 1日 | 1D/2D解析の基礎知識と演習 | | | 23 | | |
| | Ver4 | 基本 | 溶液NMR基本 1st | 2日 | 1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C) | 20~21 | | 1~2 | |
| | | | 溶液NMR基本 2nd | 1日 | 位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C) | 22 | | 3 | |
| | | 基本 | 固体NMR基本 | 2日 | 固体NMR測定の基本操作 | 26~27 | | | 25~26 |
| | Ver4&Ver5 | 基本 | 拡散係数&DOSY | 1日 | 拡散係数、DOSY測定操作と注意点 | | | | |
| | | | 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 | | | | |
| | Ver5 | 基本 | TOCSY(1D&2D) | 1日 | TOCSY測定の実操作と注意点 | | | | |
| | | | NOESY(1D&2D) | 1日 | NOE測定の実操作と注意点 | | | 10 | |
| | | | 多核NMR | 2日 | 多核測定のための知識と基本操作 | | 26~27 | | |
| Ver5 | 基本 | qNMR | 1日 | qNMRの概要・測定操作 | 29 | | | | |
| | | 溶液NMR基本 1st | 2日 | 1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C) | | 10~11 | | 6~7 | |
| | Ver5 | 基本 | 溶液NMR基本 2nd | 1日 | 位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C) | | 12 | | 8 |
| | | | 固体NMR基本 | 2日 | 固体NMR測定の基本操作 | | | | 28~29 |
| | | | 拡散係数&DOSY | 1日 | 拡散係数、DOSY測定操作と注意点 | | | | |
| Ver5 | 基本 | 固体緩和時間&ROSY | 1日 | 固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点 | 7 | | | | |
| | | 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 | | | | | |
| ESR | ご希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 | | | | 28~29 | |
| | | ヘッドスペースStrap | 1日 | HS法によるVOC分析 | 23 | | | | |

●[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。

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
 をご利用下さい。

ホームページ | <https://m.jeol.co.jp/training>

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**をご利用下さい。

TEL 0120-653-300

ホームページ | <http://www.j-resonance.com/support/nmr/schedule/>

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り組んでいます。



このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。

JEOL SOLUTIONS NEWS

2013年7月発行 No. 096

編集発行/日本電子(株)データ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: 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・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

データソリューション事業部

〒196-0022 東京都昭島市中神町1156

TEL(042)542-1111 FAX(042)546-3352

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.jeol.co.jp>