

SOLUTIONS NEWS

No.098

- トピックス ■ JEOL INFORMATION ■ 新製品紹介 四重極ガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1500GC
- 製品紹介 集束イオンビーム加工観察装置 JIB-4000 ■ アプリケーションノート ESRによる年代測定と応用
- 技術情報 ESIスペクトル解析 ■ 講習会スケジュール



JEOL

「セミコン・ジャパン2013」 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 2013』が2013年12月4日(水)～6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5万7000人、出展社総数671社、1612小間の規模となり、全体の来場者数、出展者数、展示小間数は年々減少していますが、JEOLブースへのご来場者数は前回を上回り、多くのお客様と接することができました。

弊社ブースではNEWコーポレートメッセージ「Solutions for Innovation」と、昨年9月に行われた分析機器総合展示会、「JASIS 2013」から継続する展示会メッセージ「JEOL is Changing!」をご来場いただいたお客様にアピールいたしました。ブース内を4つのカテゴリー、「新製品」、「創る」、「観る」、「ソリューション」に分け、新製品では走査電子顕微鏡JSM-IT300LVと卓上走査電子顕微鏡JCM-6000の2機種を展示し、実際に動作させてのデモンストレーションを行い、多くのお客様に見ていただくことができました。パネル展示ではエネルギー分散形蛍光X線分析装置 “ElementEye” ガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1500GC

の装置の新製品を紹介しました。「創る」では半導体装置分野で活躍する、電子ビーム描画装置・高周波誘導熱プラズマ装置をPRいたしました。「観る」コーナーでは電子顕微鏡・集束イオンビーム加工観察装置を使用したアプリケーションを盛り込み、来場者の方の「今知りたい情報」を提供させていただきました。「ソリューション」コーナーでは磁場キャンセラーの模型を展示し、高性能分析機器の設置室のより良い環境を提案しました。

弊社ブースにご来場いただきましたお客様に心から感謝を申し上げます。

次回の「セミコン・ジャパン 2014」は2014年12月3日(水)～5日(金)、東京ビッグサイトで開催される予定です。JEOLでは最新技術、アプリケーションの紹介、さらにパワーアップしたソリューション提供ができる展示を行います。また約四半世紀ぶりの東京都内での開催となりますので、より多くのお客様のご来場をお願いいたします。

表紙：金線の中の小宇宙・万華鏡で見たマンダラ

金線の断面試料を作り、反射電子によるチャンネルリング・コントラストを観察しました。試料を傾斜すると結晶の方位によって結晶粒の明るさが変化します。傾斜角度を1度ずつ変えた3枚の写真をRGBの三原色に画像合成して万華鏡のように表示しました。自然界のマンダラの中に色々なものが見えてきませんか？

撮影条件

試料名:金線

撮影装置:JSM-6701F走査電子顕微鏡

試料作製:SM-09010クロスセクション・ポリッシャ

キャンペーンのお知らせ

「キャピラリーカラムZebron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Zebronシリーズ(Phenomenex社製)キャピラリーカラムを特別価格にてご提供するキャンペーンを実施いたします。
 期間:2013年12月2日(月)~2014年2月28日(金)
 内容:キャピラリーカラム Zebronシリーズ 全品**30% OFF**
 *特別価格キャンペーン専用注文書でお申し込みください。

「DiATOME製ダイヤモンドナイフ」 「1ヵ月限定」特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロームをご使用のお客様を対象にDiATOME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:2014年1月6日(月)~2014年1月31日(金)
 対象商品:DiATOME製ダイヤモンドナイフ 全品**28% OFF**
 *特別価格キャンペーン専用注文書でお申し込みください。

「住友電気工業株式会社製スミナイフ」 「1ヵ月限定」特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロームをご使用のお客様を対象に住友電気製スミナイフを特別価格にてご提供いたします。
 期間:2014年1月6日(月)~2014年1月31日(金)
 対象商品:住友電気製スミナイフ 全品**18% OFF**
 *特別価格キャンペーン専用注文書でお申し込みください。

「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ISOTECH製NMR測定用溶媒を特別価格にてご提供いたします。
 例年の28%OFFと今回のみのご提供で33%OFFの商品も設定いたしました。
 期間:2014年1月6日(月)~2014年3月20日(木)
 対象商品:ISOTECH製 NMR測定用溶媒
 専用注文書掲載品 **33% OFF & 28% OFF**
 *特別価格キャンペーン専用注文書でお申し込みください。

「NMR試料管」特別価格キャンペーン

NMR装置をご使用のお客様対象にNMR試料管を特別価格にてご提供いたします。
 期間:2014年1月6日(月)~2014年2月28日(金)
 対象商品:Wilmad製NMR試料管 専用注文書掲載品 **20% OFF**
 Norell製/シグマ社製NMR試料管 専用注文書掲載品 **18% OFF**

お問合せ:

日本電子株式会社 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

TEL.042-526-5098 FAX.042-526-5099

ご注文は専用注文書で、総合コールセンターへ

〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3 新鈴春ビル
 TEL.0120-134-788 FAX.0120-734-788

「Delta」バージョンアップキャンペーン

キャンペーン期間:

2013年12月5日(水)~2014年3月31日(月)

キャンペーン特別価格:230万円~

分光計制御およびデータ解析ソフト「Delta」の最新版へのバージョンアップをしませんか。Windowsベースですので、使いやすく、より進んだNMR測定・処理を体感できます。

- 使いやすいユーザーインターフェース
- 先進的なソフトウェアと自動化技術
- より進んだNMR測定・解析処理機能

詳細はJEOL RESONANCEホームページから

<http://www.j-resonance.com/topics/campaign20131205/>

お問合せ先:

株式会社JEOL RESONANCE ソリューション・マーケティング部
0120-653-300



「2013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月に大阪会場で、そして、12月はじめに東京会場で開催いたしました。今回のミーティングでも 新しい応用技術・解析法等を紹介させていただくとともに、最先端の講演を各分野に精通した方々にご講演いただきました。

そして、今回のNMRでは新たな試みとして、皆様からご好評いただいています“基礎講座”を新規の基礎講座と過去に好評をいただいた基礎講座をリニューアルしたものを集めた“基礎型”ユーザーズミーティングを一日目(東京会場のみ)に開催いたしました。この基礎講座には定員を越える応募があり、参加者の皆様はどの講演も熱心に話を聞かれ、熱気のある講演となりました。会場ではユーザー間の意見交換や装置技術員や営業、サービス関係者との情報交換の場としてもご利用いただきました。また、講演会場に併設して、ポスター展示や装置展示を行い、最新情報が得られる場としてご利用いただきました。今後、ますます有意義で充実した「ユーザー様のご研究の一助となるミーティング」にして行きます。またのご参加をお待ち申し上げます。

主なプログラム内容

【MS】 『やさしい質量分析2013 ~GC/MSにおけるハードイオン化法とソフトイオン化法の選択~』
 『GC-QMSの最新情報』
 『JMS-T100GCX 4Gを用いたGC×GC-HRTOFMSの分析例の紹介』
 『JMS-S30000最新技術紹介 ~有機薄膜へのアプローチを中心に~』

【NMR】 『NMR基礎講座 構造解析ははじめの一步』【2006年復刻版】
 『始めよう固体NMR ~基礎から学ぶ固体NMR・多核NMR編~』
 『NMR基礎講座 ~構造解析ステップアップ TOCSYの使い方~』【2007年復刻版】
 『NMR基礎講座 ~ハードウェア~』
 『ESRIによる年代測定と応用』
 『新技術紹介』『UltraCOOLプローブ/ SuperCOOLプローブ、ゼロボイルオフマグネット、
 新型オートサンプルチェンジャーの紹介』
 『超高速MAS NMRの使い方』
 『NMRによる立体配座の解析』



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、親しみやすい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
- ▶ 試料作製を簡単にする様々なサポート機能*

※ 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)
可動絞リ	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

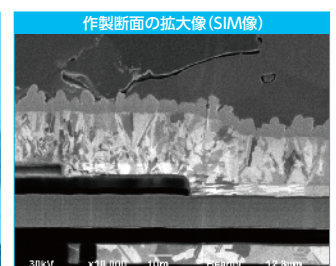
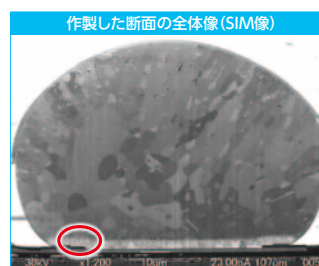
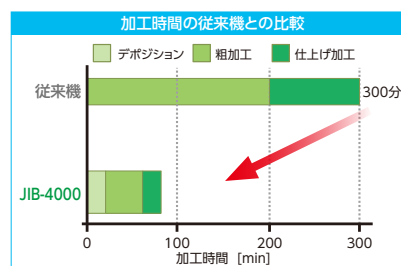
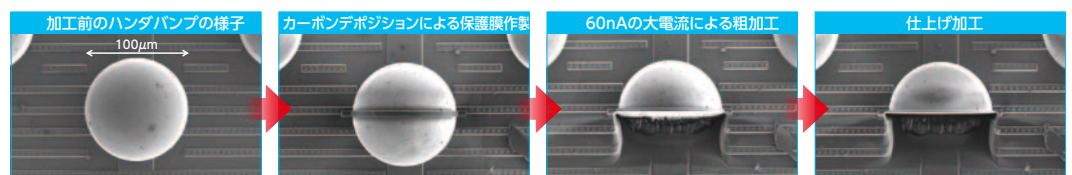
試料ステージ

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 ~ +6°
最大試料サイズ	R: 360° エンドレス
	28mmφ(高さ13mm)、 50mmφ(高さ2mm)

High Power FIBカラムによる高スループット加工

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。(当社比)
大電流での高速加工は、特に、大領域の加工に有効で、100μm以上の観察用断面の作製を容易にしました。

100μm径のハンダバンプの断面加工と断面観察



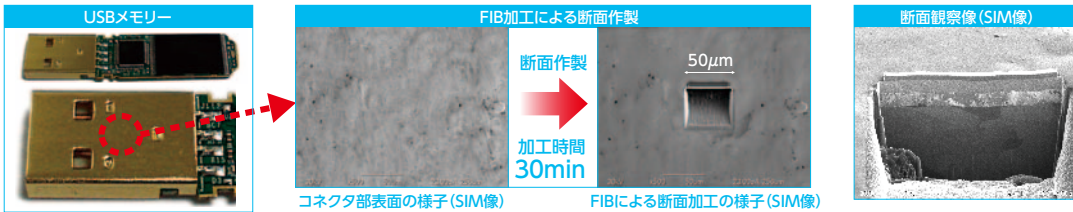
直径100μmのハンダバンプの断面試料の作製を行いました。作製プロセスは、FIBによるカーボンデポジション機能により保護膜を作製し、最大電流の60nAで粗加工を実施、その後、観察する断面に対して仕上げ加工を実施しています。加工時間は、すべての工程で80分で断面作製が完了しました。これは、従来機と比較して約1/4の加工時間です。

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いました。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。

加工まで実現

装置

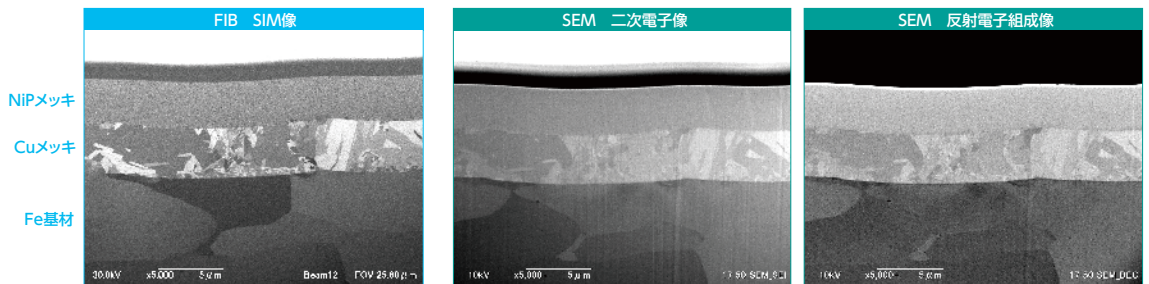
USBコネクタ部のメッキ層の断面加工と断面観察



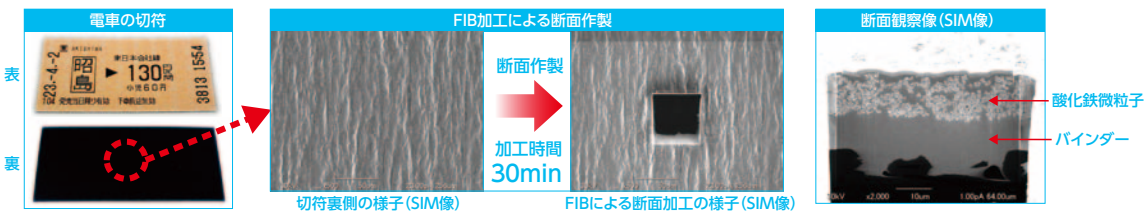
コネクタ部分の表面にFIB加工により穴をあけて、試料内部を観察できる断面試料の作製を行いました。穴の大きさは、横幅 50µm、深さ 40µm程度です。穴あけ加工を行う前に、試料表面にカーボンのデポジションを行い、加工によるダメージから試料表面を保護しています。断面作製後、ステージを60°傾斜して、作製した断面のSIM像観察を行いました。鉄基材とその上の2種類のメッキ層が明瞭に観察できています。また、各層の結晶粒の様子がチャンネルリングコントラストにより鮮明に観察できています。

SIM像とSEM像の比較

FIBのSIM像は、SEMで撮影したSEM像より結晶粒のコントラストがより鮮明に観察できます。SEM像では分からないNiPメッキの細かな結晶粒の様子も明瞭に観察できています。



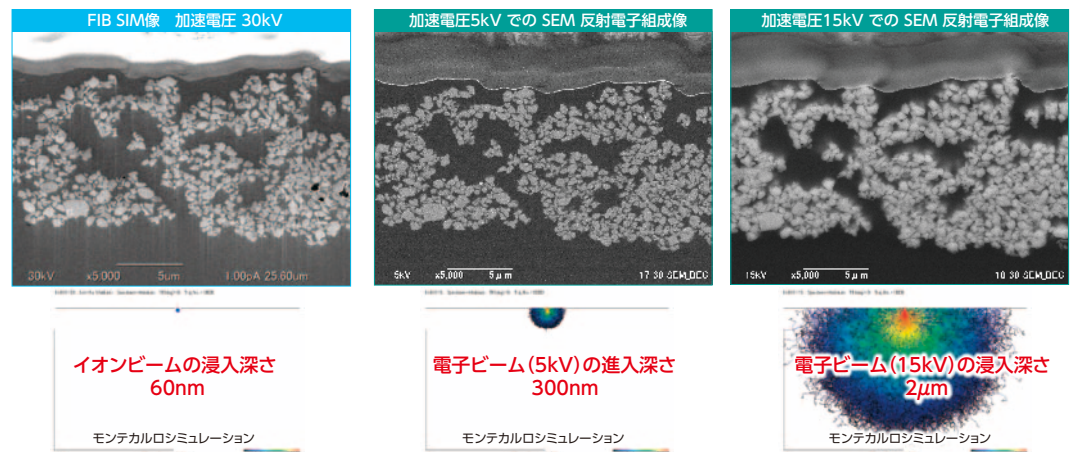
電車の切符の断面加工と断面観察



電車の切符の裏面にFIB加工により穴をあけて、試料内部を観察できる断面試料の作製を行いました。断面作製後、試料ステージを60°傾斜して、作製した断面のSIM像観察を行っています。紙のような試料でも、きれいな断面が作製出来ています。また、バインダー中の酸化鉄微粒子の分布の様子が確認できます。

SIM像とSEM像の比較

酸化鉄微粒子をFIBのSIM像とSEMの加速電圧5kVと15kVの反射電子像で観察しました。SEM像では、加速電圧が高い観察条件では試料内部が透けて粒子の輪郭がぼやけて見えてしまいます。一方、FIBではGaイオンビームは試料内部への侵入深さが小さいため、試料最表面の情報が得られます。FIBのSIM像は、作製した断面の正確な情報を得る事ができます。



MS

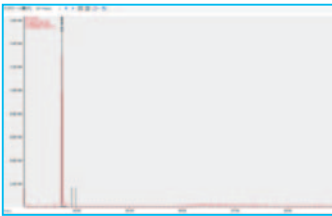
新製品紹介

四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計



- 高感度 高性能 高排気量
- 新機能 Peak Dependent SIM(pd-SIM) による高感度測定
- 使い易さを重視した装置コンセプト
- 多彩な前処理装置への対応

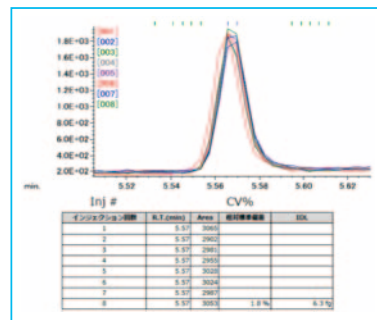
SCAN感度



高排気量ターボ分子ポンプ

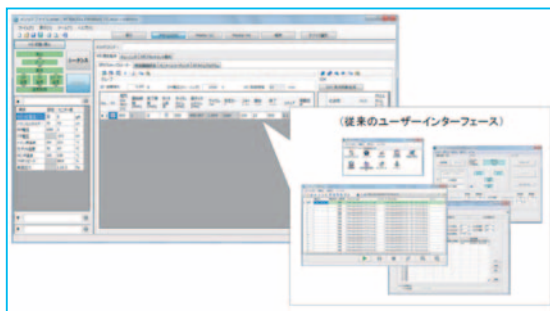
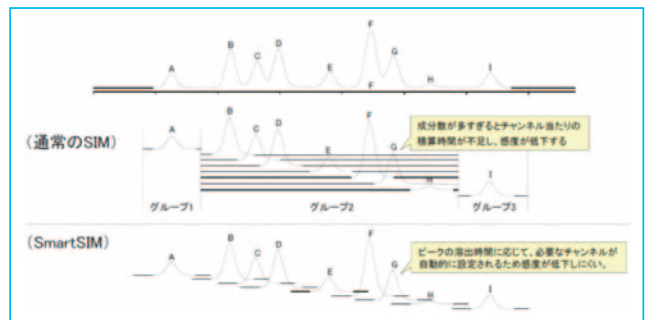


微量分析での再現性



オクタフルオロナフタレン(OFN) 100fgをSIMで連続8回測定した際のEIC (m/z 272)

新機能Peak Dependent SIMによる高感度測定



使い易さを重視した装置コンセプト
(ユーザーインターフェイスとメンテナンス)

ヘッドスペースシステム S-trap HS
トランプモードで高感度化を実現
検出感度測定にも適用です
レポートモード標準装備

目的に合わせて
あらゆるシステムをご提案します

スニッフィングシステム
オリジナルソフト
Agilent Passportで
広い域での定性分析が
可能に

**マルチショット
パイロライザー
熱分解総合分析
システム**
常温~1050℃までの急速昇温
目的に合わせて
分析法の選択が可能

**TG 熱重量分析
システム**
専用トランスファーラインを装備
250℃まで加熱可能
常温~1500℃まで

多彩な前処理装置へ対応可能!

JMS-Q1500GC

仕様(本仕様は改良などのため、予告なく変更する場合があります。)

QMS基本体[MS-60030BU]

イオン源	EI イオン化エネルギー 30~200 eV チャンバー温度 100~300℃
分析部	高精度双曲形四重極マスフィルター プラグインプリフィルター方式
検出部	コンバージョンダイノード/イオンマルチ検出方式 正負イオン検出可
排気系	差動排気形大形TMP 1台(高効率差動排気システム) イオン源 200 L/s 排気相当 分析部 200 L/s 排気相当 5.1m ³ /h ロータリーポンプ(別構成、50Hz動作時)
スキャンスピード	22222u/s
感度	EI 検出下限値(IDL) オクタフルオロナフタレン (OFN) 10fg以下 スキャン オクタフルオロナフタレン (OFN) 1pg m/z 272 S/N1000以上(RMS) SIM オクタフルオロナフタレン (OFN) 100fg m/z 272 S/N500以上(RMS)

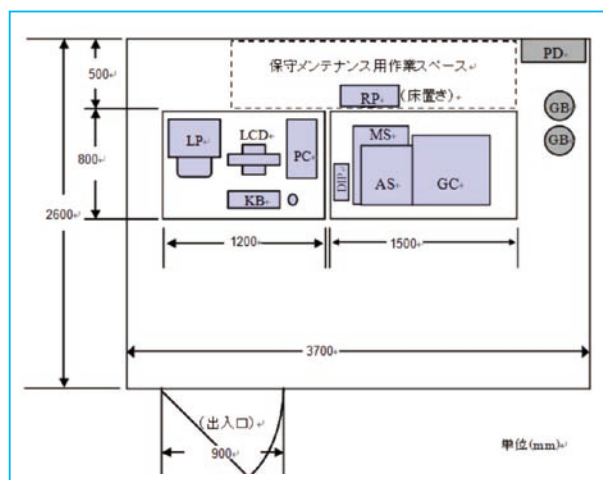
ガスクロマトグラフ[MS-62080MGCS]

カラムオープン	温度範囲:室温+4℃~450℃(設定:1℃ステップ) 安定度:周囲温度変化1℃につき0.01℃ 昇温:20段まで可能(0~120℃/min, 0.01℃/minステップ)
注入口	標準1(スプリット/スプリットレス注入口)
圧力設定範囲	0~680 kPa(0~100 psi)

設置条件

電源電圧	AC100V(単相50Hz/60Hz) 15A x 2系統 AC200V(単相50Hz/60Hz) 20A x 1系統
供給ガス	キャリアガス:Heガス(99.9999%以上、 および炭化水素含有量0.5ppm以下を推奨) CIガス:メタン(99.999%以上)、または イソブタンガス(99.99%以上)
接地	D種(100Ω以下) 必ず接地すること
換気設備	5m ³ /min以上

記号	名称
MS	QMS 本体
GC	ガスクロマトグラフ
PC	PC
LCD	ディスプレイ
KB	キーボード
LP	レーザープリンター
RP	ロータリーポンプ
PD	配電盤
GB	ガスボンベ
DIP	DIP/DEP 直接導入プローブ
AS	GC オートサンプラー



標準構成の設置レイアウト例

1. はじめに

断層運動や火山活動などによる災害の軽減のために気象庁をはじめ、国の研究機関が観測・研究に力を注いでいます。断層や火山の活動性を評価することは、建物の立地選定および耐震設計の基礎資料を作る上でとても大切です。地球科学、人類学、考古学、地質学などの分野においてESR現象は、主に第四紀の数値年代法に利用されています。ESRによる年代測定は、実用的な年代測定であることが鍾乳石を用いて報告され⁽¹⁾、それ以降、サンゴ、貝化石、化石骨、歯、石英などを用いて広く利用されています⁽²⁾。本稿では、ESRによる年代測定法の概要、応用例として、ESRによる断層の年代測定についてご紹介します。

2. ESRによる年代測定法

自然界に存在する放射性同位元素は、それぞれ一定の半減期で崩壊し、 α 、 β 、 γ 線を放出します。大地に含まれる放射性元素からの放射線は、年間約3~6mGy、その他に宇宙線(年間約0.2mGy)が上空から降り注いでいます。このような微弱な自然放射線により、物質は放射線損傷を受け、不対電子が生成されます。この損傷は、人為的に放射線を照射したときにも生じ、蓄積されます(図1)。自然放射線が一定の強度で照射され続け、線量に比例して不対電子が生成・蓄積するならば、物質中の不対電子量は経過時間と比例して増加することになり、この原理を利用した年代測定が可能となります。年代は、試料が現在までに受けた自然放射線による総被曝線量に対して一年間に受ける自然放射線量(年間線量率)を一定と仮定すると、

$$T(\text{年代}) = D_E(\text{総被曝線量}) / \dot{D}(\text{年間線量率})$$

により求められます。

ESRによる年代測定法により得られた年代の有意性は、他の年代測定法による知見や、地質学的な背景もあわせて総合的に判断されることを推奨します。ESRによる年代測定法のより詳細な内容は、テキスト⁽²⁾、⁽³⁾や論文⁽⁴⁾、⁽⁵⁾を参照してください。

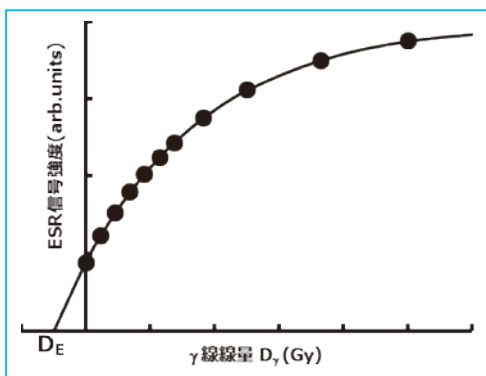


図1 γ 線照射によるESR信号強度の増加

3. 断層とESR

3-1. はじめに

地震は、岩盤が周囲から押されたり引っ張られたりすることにより、ある面に亀裂が入り、そのとき岩盤が、その破壊面を境にして急速にずれて動く現象のことをいいます。このときの岩盤のずれを断層といいます(図2)。

活断層とは、断層と認められる地形のうち、最近の地質年代において繰り返し活動し将来も活動する可能性のあるものをいいます。その位置は、衛星や飛行機などの飛行体から撮影された空中写真を用いて、鳥のように空から地形を眺めることにより断層による変位地形から推定されます。そして、見つけた断層露頭を人工的に掘削することによって、地層を詳細に観察します。その際に、地層から試料を採取し、それらを用いて広域テフラ^{*1}の同定や、特定の鉱物を抽

出し、年代測定を行います。このような情報から、その断層の平均変位速度、地震の発生間隔、活動性の評価をします。活断層の活動周期は、数百年から数万年のものなど多様であり、どれも注意深く観察する必要があります。

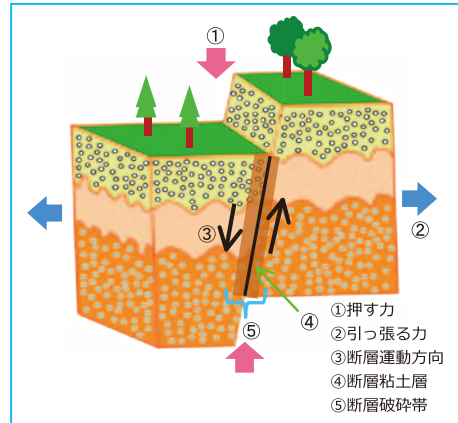


図2 正断層

3-2. ESRによる年代測定を用いたアプローチ

ESRによる年代測定を用いた断層の評価を行うとき、次のポイントが重要です。

(1) ゼロイング

ゼロイングとは、断層の形成および活断層の活動に伴い、断層面にある石英粒子が、剪断応力^{*2}や摩擦熱によって加熱されることにより、それまで蓄積されてきた放射線損傷がリセットされること(その場所のESR信号強度だけがほぼゼロになります)をいいます(図6)。断層の活動が収まると、徐々に断層面の石英粒子が冷え、再び自然放射線の影響を受けて放射線損傷が蓄積されていきます。通常の断層運動では、ESR信号強度がリセットされる部分は、断層面のごく表面であると考えられています。

つまり、ESRによって求められた断層の年代値は、断層の活動時期を示しています。

(2) 熱履歴

天然の石英粒子からは複数のESR信号が観測されます。それぞれ加熱・破碎作用に対して異なった消滅過程をたどるため、それらの熱安定性と寿命から、断層面における摩擦熱や摩擦係数など、構造地質学的な面からも興味を持たれています⁽⁶⁾。断層の変位量、摩擦応力、摩擦係数を仮定してシミュレーションを行い、断層摩擦熱によるESR信号のリセット条件を検討している報告もあります⁽⁷⁾。

つまり、試料が受けた熱量が分かれば、ESR信号強度のリセットの度合いや摩擦熱を見積もることができます。

3-3. 断層のESRによる年代測定の対象試料

断層の活動時期を知るためのESRによる年代測定の対象試料は、断層破碎帯^{*3}、断層粘土^{*4}、マイロナイト^{*5}、シュードタキライト^{*6}、断層ガウジ^{*7}など断層運動によって生成した石英です。断層活動時にESR信号がリセットされた部分、すなわちできるだけその時に活動した断層面に近い部分を採取することが重要です。

3-4. 石英から観測されるESR信号

石英中には多種多様な常磁性中心が観測されており⁽⁸⁾、それらの中で熱的に安定なAl、Ti-Li中心の信号が主に年代測定に用いられています。



図3. 試料採取をしている一例

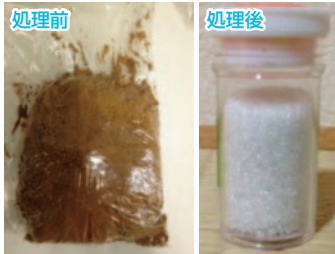


図4. 試料の化学処理前後の一例

(1) Al中心の信号

石英中の Al^{3+} 不純物は Si^{4+} 格子位置に置換された構造をとります。通常は1価の陽イオン(H^+ , Li^+ , Na^+)が、 Al^{3+} 付近の格子間位置にくることにより、電荷補償が成立しています⁽⁸⁾。液体窒素温度のESR測定にて、Alの核スピン($I = 5/2$)による超微細構造が観測されます(図5)。

(2) Ti中心の信号

石英中の Ti^{4+} 不純物は Si^{4+} 格子位置に置換された構造をとります。Tiの電気陰性度が大きいので、照射により生成した電子が捕獲されて、電荷補償のために1価の陽イオン(H^+ , Li^+ , Na^+)を伴った状態にある電子捕獲中心由来の信号です⁽⁹⁾(図5)。天然の石英中では、Ti-Li中心、Ti-H中心やTi-Na中心が観測されています⁽¹⁰⁾。

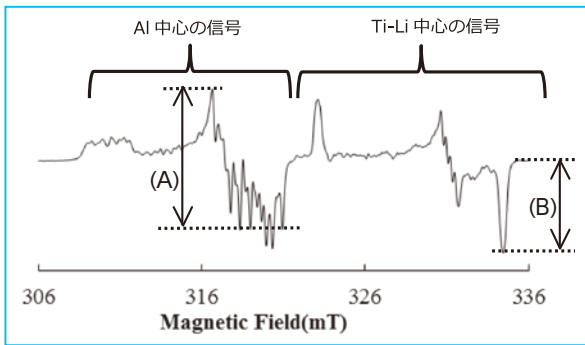


図5 Al・Ti-Li中心の信号(走る間山溶岩:77Kで測定)
(A) Al 中心の信号強度 (B) Ti-Li中心の信号強度

3-5.【研究例】シュードタキライトのESRによる年代測定

シュードタキライトは、地震の化石ともいわれ、摩擦熱による融解で生成されるものが多く報告されています。中でも地殻表層部で地滑りに伴って生じたシュードタキライトが世界で数ヶ所存在します。

ここで、ネパールのヒマラヤ・ランタン地域の地滑りに伴って生じた片麻岩起源のシュードタキライトのESRによる年代測定を一例としてご紹介します。このシュードタキライトは、巨大な地滑りにより生じたということが地形学的に明らかにされており⁽¹¹⁾、岩石が融解するほどの加熱を受けているため⁽¹²⁾、地滑り以前の石英中のESR信号はリセットされたと考えられます。この試料を用いてESRによる年代測定により得られる年代は、シュードタキライトの生成の年代を示し、それは同時に地滑りが生じた年代を示します(図6参照)。

このシュードタキライトから抽出した石英を用いてESRによる年代測定が行われ、最後に地滑りが生じたのは約6.2万年前であるという結果が報告されています⁽¹³⁾。

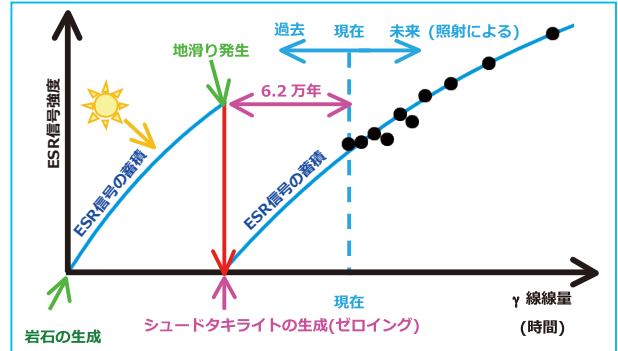


図6 シュードタキライトのESRによる年代

4.まとめ

○断層の活動年代

断層面にゼロイングが起こっていることが確認される部位では、断層のESRによる年代測定が可能となります。

○熱履歴

断層面に近いほど、摩擦により試料が加熱されることで、ESR信号強度が減少するため、断層帯内部でどの程度加熱されたかをESR法にて推定できる可能性があります。

用語の説明

- *1 大規模な火山の噴火が起こったときに、日本の広範囲を覆う火山灰や軽石が降下し堆積する物質です。
- *2 物体内部のある面の平行方向に、滑らせるように作用する応力のことです。
- *3 断層面周辺の岩盤が破碎され、岩石の破片の間に隙間の多い状態の物質です。
- *4 断層破碎帯の破碎が進むと、岩石の破片が粉碎されることにより生じる粘土のような細粒物質です。
- *5 断層の深部では温度が高く、破碎されずに塑性変形を起こして特徴的な変形構造をもった岩石です。
- *6 地下深部において岩盤が強い圧力を受けて破壊され、断層に沿って高速に滑るとき、摩擦熱によって断層面の粉状岩石が溶けて生じた液体が急冷・固結した物質です。
- *7 激しい断層運動が起こると、断層面の部分にある岩石が摩擦などによって、粉々に破壊され粘土状になった状態の物質です。

引用文献

- [1] Ikeya M. (1975) : Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*, **225**, 48-50.
- [2] Ikeya M. (1993) : *New Applications of Electron Spin Resonance, Dating, Dosimetry, and Microscopy*. World Scientific, Singapore, 500p.
- [3] 池谷元司(1987):ESR(電子スピン共鳴)年代測定. アイオニクス株式会社, 210p.
- [4] 横山正・島田愛子・梅村崇志・豊田新(2004):神津島流紋岩質単成火山群のESR年代. *火山*, **49**, 23-32.
- [5] 塚本すみ子(1995):電子スピン共鳴(ESR)年代測定法の現状と問題点. 第四紀研究, **34**(3), 239-248.
- [6] Matsumoto H., Yamanaka C. and Ikeya M. (2001):ESR analysis of the Nojima fault gouge, Japan, from the DPRI 500 m borehole. *Island Arc*, **10**, 479.
- [7] Fukuchi T. (1992):ESR studies of absolute dating of fault movements. *Journal of Geological Society, London*, **Vol.149**, p256-272.
- [8] Weil J A. (1984) : A review of electron spin spectroscopy and its applications to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**, 149-165.
- [9] Isoya J., Tennant W C. and Weil J A. (1988) : EPR of the TiO_4/Li center in crystalline quartz. *Journal of Magnetic Resonance*, **70**, 90-98.
- [10] Toyoda S. and Goff F. (1996) : Quartz in post-caldera volcanic rocks of Valles caldera, New Mexico: ESR finger printing and discussion in ESR ages, *New Mexico Geological Society Guidebook, 47th Field Conference*, 303-309.
- [11] Masch L., Preuss E. (1977):Das Vorcommen des Hyalomylonits von Lantang Himalaya(Nepale). *Neues Jahrbuch fur Mineral., Abh.*, **129**, 292-311.
- [12] Masch L., Wenk H R. and Preuss E. (1985):Electron microscopy study of hyalomylonite-evidence for frictional melting in Landslides, *Tectonophysics*, **115**, 131-160.
- [13] 島田愛子・豊田新・高木秀雄・在田一則(2003):シュードタキライトによるESR年代測定, 地球惑星科学関連学会2003年合同大会要旨, Q042-P004.

参考資料

第39回NMRユーザーズミーティング ESRによる年代測定と応用

ESIはソフトイオン化のひとつである。溶液を大気中で噴霧してイオンが生成するのでLC/MSの検出器として最適なイオン化法として多用されている。スペクトルの特長のひとつとして多価イオンの存在がある。プロトンが付加した(M+H)⁺や(M+Na)⁺などの試料由来のイオンのみならず、加えてn個のプロトンが付加した多価イオン(M+nH)ⁿ⁺が生成する。

分子量が1000を超えると多価イオンが出現し、特にタンパクなどの高分子化合物では(M+2H)²⁺、(M+3H)³⁺、(M+nH)ⁿ⁺など、あるいは(M-2H)²⁻、(M-3H)³⁻、(M-nH)ⁿ⁻などの多価イオンスペクトルが顕著に出現する。そのためスペクトル解析では得られたピークが1価なのか2価なのかあるいは多価イオンなのか判定しなければならない。

ここではリゾチーム、天然物のパリトキシン、PEG1540のマススペクトルを取り上げ、個々のピークを帰属し、分子量を判定した事例を紹介する。

1. 多価イオンの価数の計算

ESIでは試料分子の電子を失うのではなく、プロトンやNa⁺が複数個付加したイオンが生成する。これを多価イオンと呼び、価数に反比例した位置に出現する。価数はプロトンやNa⁺が付加した数である。例えばプロトンが複数個付加すれば(M+nH)ⁿ⁺と表記する。逆に負イオンの場合は、分子内のプロトンが放出された数が価数であり、そのイオンが多価イオンとなる。多価イオンスペクトルからその価数と分子量は以下の式を用いて求めることができる。

正イオンスペクトルの場合:

$$Mn = (M + nH)/n$$

$$M = nM - nH = n(Mn - H) \quad \dots (1)$$

Mn:n個の価数を持ったスペクトル、M:分子量、n:価数、H:プロトンの質量

2本の隣合う多価イオンスペクトルM1とM2から計算する。このときの価数はn1とn2で、(n2-n1)=1とする。それぞれのM1とM2の価数n2とn1は以下のようになる。

$$n1 = M2/(M2 - M1) \quad n2 = M1/(M2 - M1) \quad \dots (2)$$

多価イオンであれば、その価数は整数に近い値となるので、この結果を(1)式に当てはめると分子量Mが計算できる。

同様に、負イオンスペクトルも価数を求め(2)式から分子量を計算することができる。

$$Mn = (M - nH)/n$$

$$M = n(Mn + H) \quad \dots (3)$$

2. リゾチーム

タンパクのような高分子化合物は典型的な多価イオンスペクトルを与える。一例として図-1にリゾチームのESIスペクトルを示す。リゾチームは卵白に含まれ、アミノ酸残基129個、組成C₆₁₃H₉₅₁N₁₉₃O₁₈₅S₁₀、分子量14304.8の高分子のタンパクである。

ESIスペクトルを評価すると価数に応じた多価イオンスペクトルが質量範囲1000~2000の間に出現している。多価イオンを検出することにより四重極質量分析計のような小型の装置でもこのような高分子化合物が測定できることになる。

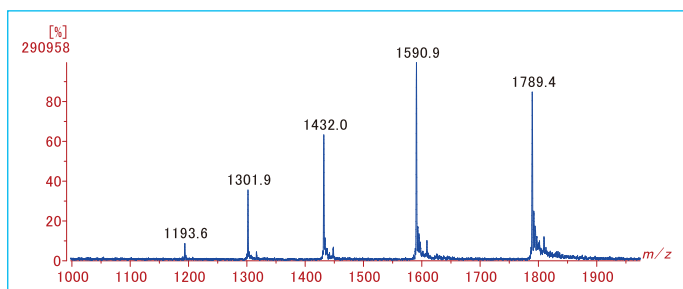


図-1 リゾチームの正イオンESIスペクトル

これらのスペクトルから価数を評価すると以下のようになる。例えばピーク1590.9と1789.4の2本のピークから、(2)式を用いて価数を評価してみると、

$$1789.4 \text{の価数} = 1590.9 / (1789.4 - 1590.9) = 8.01$$

$$1590.9 \text{の価数} = 1789.4 / (1789.4 - 1590.9) = 9.01$$

と整数に近い値となり、それぞれ9価と8価のスペクトルとなる。(1)式から分子量を計算すると以下のようになる。

$$M = 8 \times (1789.4 - 1) = 14307.2 \quad M = 9 \times (1590.9 - 1) = 14309.1$$

他のピーク1432、1301.9、1193.6の価数は10、11、12価の多価イオンとなり、分子量を計算すると、それぞれ14310、14309.9、14311.2となる。これらの5本の多価イオンスペクトルから分子量を平均すると14309.5の値と計算される。

3. パリトキシン

リゾチームのスペクトルのように、数本の多価イオンスペクトルが出現すればよいが、分子量数千程度の化合物では1価イオンと2価イオンや3価イオンが出現する。このようなスペクトルを評価するときは、バー型スペクトルではなくプロファイル型*スペクトルから判断する。すなわち、1u内に1ピークであれば1価イオン、2ピーク存在すれば2価イオンと判断できる。3価イオンであれば1u内に3本のピークが存在することになる。

図-2にパリトキシン(C₁₂₉H₂₂₃N₃O₅₄分子量:2678.5)のESIスペクトルを示す。パリトキシンは代表的な海産毒として知られ、FABイオン化では(M+H)⁺として分子量が観測されるが、ESIでは多価イオンスペクトルとして出現する。ピーク1351.5に2価、908.7に3価のスペクトルが出現している。それらのスペクトルを解析すると、3価のスペクトルでは1u内に908.3、908.7、909.0と3本のピークが出ている。2価のスペクトルでは1351、1351.5と2本のピークが出現している。そのため価数の判定は容易となり、1価のピークと区別して分子量が評価できる。

この場合、(1)式から価数と水素付加のスペクトルから分子量を計算すると、以下のように23u違いとなり、値が一致しなかった。

$$2 \text{価スペクトル: } M = 2 \times (1351.5 - 1) = 2701.0$$

$$3 \text{価スペクトル: } M = 3 \times (908.7 - 1) = 2723.1$$

疑問に思い精査したところ、2価と3価スペクトルから計算した質量差は23uであり、ナトリウム付加のスペクトルと考え再評価した。すなわち2価のスペクトルは(M+H+Na)²⁺、3価のスペクトルは(M+H+2Na)³⁺と評価して分子量を計算すると、2価と3価の計算値が一致した。

$$2 \text{価スペクトル: } 1351.5 = (M+H+Na) = (M+1+23)/2 \quad M=2679.0$$

$$3 \text{価スペクトル: } 908.7 = (M+H+2Na) = (M+1+23+23)/3 \quad M=2679.1$$

*プロファイル型スペクトル

スペクトルの取得は検出器に到達したイオン(信号)を増幅して記録する。その信号は時間の関数として連続的に取り込まれる。この取り込まれた生のデータをプロファイル型スペクトルと呼んでいる。左右対称の形状を有する。また、生データを質量と強度に変換したバー型スペクトルとして処理することも多くある。バー型で取り込むと、メモリー容量が少なくなるのでGC/MS測定などの長時間測定では処理しやすい。

4. ポリエチレングリコール1540(PEG1540)

多価イオンスペクトルは噴霧の過程で生成したイオンを取り込むオリフィスの電圧の値により、大きく変化する。この電圧値が低いほど、多価イオンに成りやすい傾向がある。ポリエチレングリコール1540を80Vの低い電圧で測定すると図-3に示すように1価、2価と3価が混在したスペクトルを与える。

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、778と22u毎に等間隔に出現している。それらのスペクトルを拡大し、ピーク756.0に注目すると、756.5と757.0で1u内に2ピークが存在しており2価イオンと判定できる。同様に535.5と758.4も2価イオンの形状を示している(図-4)。

またピーク753.5、756.0、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(23)とアンモニア(18)の質量差に相当している。括弧

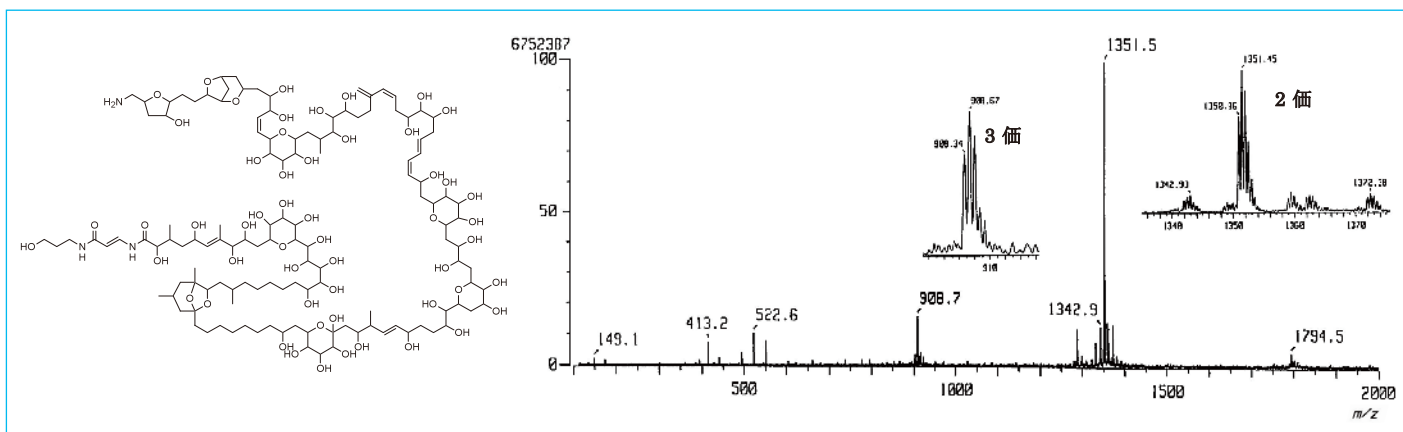


図-2 パリトキシンの正イオンESIスペクトル

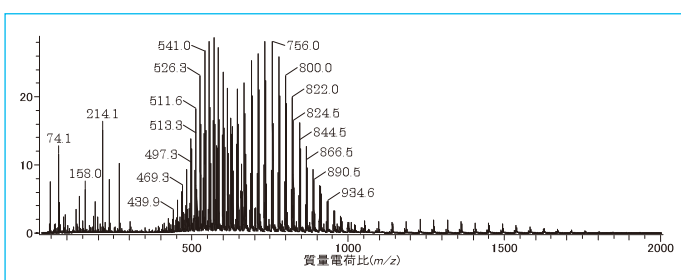


図-3 PEG1540のESIスペクトル

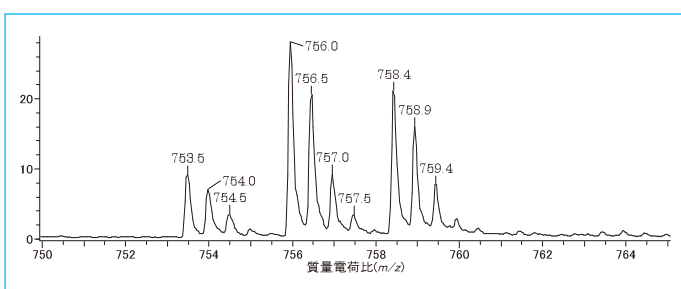


図-4 PEG1540の2価イオンを示すスペクトル

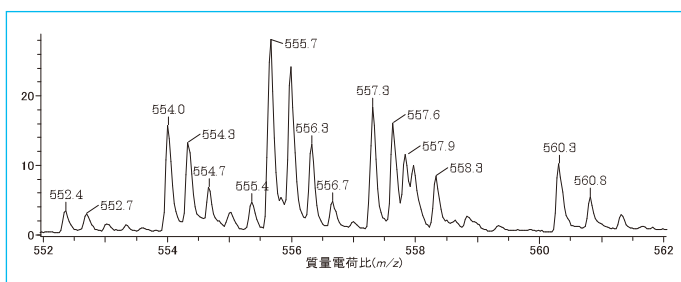


図-5 PEG1540の3価イオンを示すスペクトル

内はその質量数である。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 $(M+2NH_4)^{2+}$ 、 $(M+NH_4+Na)^{2+}$ 、 $(M+2Na)^{2+}$ と帰属した。例えば2価イオン756.0について分子量を計算すると次のようになる。

$$MW = (756 \times 2) - 18 - 23 = 1471$$

同様に質量753.5と758.4について計算すると一致した分子量1471であった。

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

$$MW = (758.4 \times 2) - 23 - 23 = 1470.8$$

これらのイオンは分子量から計算すると $n=33$ のオリゴマーに相当していることが判明した。

b) 3価イオン群

図-3で質量541付近のスペクトルに注目すると14.7uごとに等間隔に出現している。また質量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)。

そのためこれらのイオン群は2価イオンの時と同様に3価イオンと断定した。質量554.0から555.7、557.3の3価イオンが出現している。1価イオンに換算すると、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 $(M+Na+2NH_4)^{3+}$ 、 $(M+2Na+NH_4)^{3+}$ 、 $(M+3Na)^{3+}$ と帰属することができる。

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1603を与えた。

$$MW = (554 \times 3) - 23 - 18 - 18 = 1603$$

$$MW = (557.3 \times 3) - 23 - 23 - 23 = 1602.9$$

これらスペクトルから帰属すると $n=36$ のオリゴマーに相当していることが判明した。アンモニア付加イオンは試料中の不純物か、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考える。

おわりに

多価イオンの価数の計算法および試料としてリゾチーム、パリトキシ、ポリエチレングルコール1540を選択して多価イオンスペクトルを評価した。ESIスペクトル解析のヒントとなればよい。

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	2月	3月	4月	5月
TEM	基本	① 透過型電子顕微鏡入門	TEMの基礎知識			15	19
		② 1011標準	TEMの基礎知識と操作技術	6~7 20~21			
		③ 1400標準	基本操作技術の習得	20~21	10~11	15~16	
		④ 2100F標準	基本操作講習	12~14	16~18	20~22	
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	17	7	12	
		② ウルトラミクロトーム	ミクロトームの切削技法と実習	18~19	8~9	13~14	
SEM	基本	① 走査電子顕微鏡入門	SEMの基本原理・操作実習				
		② FE-SEM標準 ^{New}	FE-SEMの原理と操作技術を習得	12~14	12~14	16~18	21~23
		③ 6510/6610SEM標準	JSM-6510/6610 SEM基本操作	5~7	4~6	7~9	13~15
		④ LV-SEM標準	LV-SEM基本操作		7		16
		⑤ EDS分析標準	JED-2300EDS基本操作	27~28	27~28	24~25	29~30
		⑥ CP試料作製	CPIによる断面試料作製技法と実習	25~26		24~25	
EPMA	基本	① EPMA入門 ^{New}	EPMAの原理・基本操作実習			22~25	
		② 定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作		11~14		20~23
		③ 定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	3~4			26~27
		④ カラーマップ標準	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作	5~6			28~29

・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。

●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
NMR	初級	NMRビギナーズ	NMRの基礎知識の整理				8
		構造解析初級	1D/2D解析の基礎知識と演習				9
	Ver.4 基本 応用	溶液NMR基本 1st	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	5~6		15~16	
		溶液NMR基本 2nd	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	7		17	
		固体NMR基本	固体NMR測定の基本操作		12~13		
		拡散係数&DOSY	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			11	
	Ver.4&5 基本	NOESY(1D&2D)	NOE測定の実操作と注意点	13			
		TOCSY(1D&2D)	TOCSY測定の実操作と注意点	27			
		多核NMR	多核測定のための知識と基本操作				29~30
	Ver.5 基本 応用	qNMR	qNMRの概要・測定操作				
溶液NMR基本 1st		1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	4~5		21~22		
溶液NMR基本 2nd		位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)		6		23	
固体NMR基本		固体NMR測定の基本操作	19~20				
拡散係数&DOSY		拡散係数、DOSY測定操作と注意点			8		
MS	基本 応用	固体緩和&ROSY	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点	21			
		メンテナンス	日常の装置管理についての解説と実習				
ESR	基本 応用	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。					
		Q1050GC基本	QMSの概要理解と基本操作		13~14		
MS	基本 応用	ヘッドスペースStrap	HS法によるVOC分析	28			

- [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(II)/ECX(II)/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
 をご利用ください。

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

電子光学機器・計測検査機器・分析機器講習会のお問い合わせは
日本電子(株)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

NMR/ESR講習会のお申し込み、お問い合わせは
**JEOL RESONANCEホームページ/サポート/
 NMR講習会**をご利用ください。

TEL 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



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

2014年1月発行 No. 098

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>