

HITACHI
Inspire the Next

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

MARCI 2016

Vol. 59 No. 1

March 2016
Vol.59 No.1

5088

«コラム

液体クロマトグラフィー用高機能充填剤

萩中 淳

«研究報文

高分解能SEM/STEMによるゼオライトの構造解析の最前線

横井 俊之

海洋化学に貢献する最新の微量元素分析技術

宗林 由樹

Chromaster® 5610による天然物合成中間体の質量情報の確認

小林 健一

«技術解説

卓上大気圧顕微鏡 AeroSurf® 1500の特長と応用拡がるSEMの可能性**～進化を遂げた大気圧走査電子顕微鏡～**

大南 純介 / 坂上 万里 / 高岡 信也

高性能集束イオンビーム装置 MI4050

黒田 靖 / 大石 喜久 / 中谷 郁子 / 酒川 翔太

HFS-4水素化物発生装置と紫外線照射装置の紹介

山本 和子

CCDマルチ ICP発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS®

浅井 剣 / 添田 直希

コロナ吸光グレーティングマイクロプレートリーダ SH-1300Lab

相澤 若菜

二次イオン質量分析法 － TOF-SIMS法の紹介－

石川 修司

«トピックス

**イオンミリング加工-SEM-SPMによるディスプロシウムフリー熱間加工
Nd₂Fe₁₄B 磁石の同一視野ナノ構造・組成・物性観察****SU8200シリーズにおけるQUANTAX
FlatQUAD (EDX)を用いた高感度EDX分析**

«新製品紹介

走査型白色干渉顕微鏡 VS1000シリーズ**Chromaster® 5280オートサンプラ/6310カラムオープン****分光蛍光光度計 F-7100****紫外可視近赤外分光光度計 UH4150AD****ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) SCION SQ 400シリーズ****平沼自動滴定装置 COM-1700A****平沼微量水分測定装置 AQ-2200A/自動水分測定装置 AQV-2200A****MOCON PERMATRAN-W 3/34 G OX-TRAN 2/22 L**

5139

液体クロマトグラフィー用高機能充填剤

High-functional packing materials for liquid chromatography



武庫川女子大学薬学部 教授

萩中 淳 博士(薬学)

液体クロマトグラフィー (LC) の今日の発展は、高性能充填剤の開発に負うところが大きい。しかし、現在開発されている、C18充填剤に代表される高分離能 LC 充填剤 (微粒子、モノリス、コアシェル充填剤) が医薬品の分析に万能であるとは言い難い。医薬品分析のための LC 用高機能充填剤である、浸透制限型充填剤、光学異性体分離用充填剤および分子インプリント充填剤について、筆者らの研究を紹介したい。

1. 浸透制限型充填剤

血清などの生体試料中の分析対象物質を前処理操作なしで、直接注入分析を行うためには、タンパク質が変性することなく溶出され、分析対象物質が疎水性相互作用により保持される浸透制限型充填剤 [Restricted Access Media (RAM)] を合成することにより可能となる。RAMのさきがけである、Pinkerton内面逆相充填剤は、シリカゲルの細孔内表面に疎水性相、外表面に親水性相を有している。しかし、細孔内表面と細孔外表面は明確に区別される必要はなく、疎水性相と親水性相が内表面および外表面にバランスよく存在する充填剤を合成することにより、生体試料の直接注入による対象物質の分析が可能であることを見出し、この充填剤を混成機能相 [Mixed Functional Phase (MFP)] 充填剤と命名した。疎水性相としてオクチル基、フェニル基およびブチル基、親水性相としてグリセリルプロピル基を導入した。さらに、キラル相として β -cyclodextrinを導入することにより、血清中の光学異性体の分析も可能となった。現在、MFPの概念に基づく浸透制限型充填剤が市販され、生体試料中の薬物および代謝物の分析に利用されている。

2. タンパク質固定化充填剤

ヒト α_1 -酸性糖タンパク質(AGP)、血清アルブミン、ニワトリオボムコイド (OVMという商品名で市販) などのタンパク質固定化充填剤が、種々の光学異性体医薬品の光学分割のために開発され、市販されている。しかし、ニワトリオボムコイド (学術的にはOMCHIと略称) ドメインの光学認識能を精査する過程で、市販のOMCHIの純度に注目し、粗OMCHIのイオン交換クロマトグラフィーによる分画、得られたタンパク質画分のキャラクタリゼーションおよび光学認識能の検討を行った。その結果、① 分子量約30,000の糖タンパク質 [オボグリコプロテイン (OGCHI) と命名] が粗OMCHI中に約10%含まれている、② 純OMCHIはほとんど光学認識能をもっていない、③ OGCHIは優れた光学認識能をもっていることを明らかにした。また、OGCHIのアミノ酸配列を決定するとともに、哺乳類および鳥類のAGPとのアミノ酸配列の相同性の比較から、OGCHIをニワトリAGP (cAGP) と命名した。さらに、cAGPは183個のアミノ酸から成る糖タンパク質であり、4~5本のN型糖鎖が結合 (Asp62は、糖鎖含有あるいは糖鎖不含有) しており、2つのS-S結合を有していることが明らかとなった。すなわち、市販のニワトリオボムコイド (OVM) 固定化充填剤の光学認識能は、粗ニワトリオボムコイド中に約10%含まれていたcAGPによるものであることが明らかとなった。

光学異性体分離用新規充填剤として市販のOVM充填剤に比べて、優れた光学認識能をもつcAGP固定化充填剤を開発した。また、cAGP固定化充填剤の光学認識能およびカラム性能に対する粒子径の影響を詳細に検討し、従来の5 μmおよび3 μmのシリカ基材より、2.1 μmのシリカ基材が高いカラム性能を与えることを明らかにした。

3. 分子インプリントポリマー充填剤

分子インプリントポリマー (MIP) はアフィニティーメディアとして分析対象物質の特異的認識に利用されている。従来、MIPは非水系で塊状重合法により調製され、LC用充填剤として利用するためには、破碎、微粉化した後、分級するという煩雑な操作が必要であった。また、カラム性能が悪い、水系での分子認識能が低いという欠点も有していた。そこで、多段階膨潤重合法を用いた、粒子径の均一なMIPの調製法を新たに開発するとともに、薬物、生体関連物質および環境汚染物質の水系での分子認識あるいは光学認識に適用した。

また、in situで親水性モノマーを用いてMIP表面を選択的に親水化したMIP〔浸透制限型MIP (RAM-MIP) と命名〕を調製するとともに、生体試料あるいは環境試料の直接注入による薬物および環境汚染物質の選択的濃縮分析に適用した。超微量の医薬品の分析においては、MIPからの鋳型分子の漏出が定量の妨害となる。そこで、擬似鋳型分子を用いることにより、医薬品の高感度・高選択的分析が可能となった。さらに、擬似鋳型分子として、分析対象物質の同位体置換化合物を用いる同位体インプリント法を考案した。分析対象物質 ビスフェノール A (BPA) の重水素置換体である、BPA-D₁₆を鋳型分子としてMIPを調製し、質量分析法と組み合わせることにより、漏出鋳型分子BPA-D₁₆ (実際には、BPA-D₁₄) の妨害を回避した生体試料および環境試料中のBPAの高感度分析法を開発した。

さらに、粒子径の均一なMIPの調製法である、沈殿重合法の欠点として、水溶性の高い化合物に対するMIPを調製できないことがあげられる。テンプレート分子をあらかじめ極性溶媒に溶解し重合を行う、新たな沈殿重合法 [修正沈殿重合法 (modified precipitation polymerization method) と命名] を開発し、親水性化合物に対するMIPの調製に適用した。新たに開発した修正沈殿重合法は、水溶性化合物である糖、アミノ酸およびペプチドに対するMIPの調製とそれらの分子認識、ならびに糖鎖およびタンパク質の分子認識への適用が期待される。

筆者らの開発した医薬品分析のためのLC用高機能充填剤について紹介したが、今後も、目的、用途に応じたLC用高機能充填剤の開発が期待される。

高分解能SEM/STEMによるゼオライトの構造解析の最前線

Characterization of zeolites by advanced SEM/STEM techniques



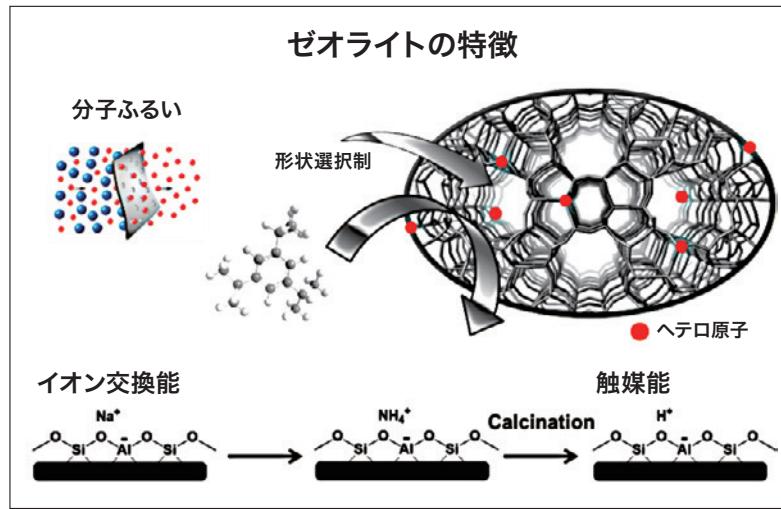
東京工業大学 資源化学研究所 助教

横井 俊之 博士(工学)

1. はじめに

ゼオライト^①は、ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であり、分子サイズレベルの均一な細孔（0.3～1 nm）を有する（図1、図2）。この構造特性を活かして、「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」という3つの大きな特徴を有している。結晶粒子径は数 μm の大きさであり、外表面積は全表面積の数 % 程度にすぎない。このため、活性点の大部分は細孔内に存在し、反応物や生成物の大きさがゼオライト細孔と同程度の場合、細孔と分子形状の幾何学的関係により反応の速度や選択性が影響を受ける。この特性は「分子ふるい」、「形状選択性」と呼ばれており、ゼオライトの大きな特徴の一つである。ゼオライトは主にシリカ骨格で構成されており、一般的にはSiの一部がAlに同型置換されている、アルミのケイ酸塩である。Si⁴⁺とAl³⁺の電荷バランスを保つためにもう一つカチオンが必要であり、この特性がイオン交換能、さらには固体酸触媒能をもたらしている。現在、ゼオライト触媒は、石油からの化成品原料製造プロセスのみならず、環境浄化システムにも適用されている。さらにはバイオマス変換による化学品合成反応の触媒としても有望視されている。

ゼオライトの構造解析、特に細孔構造評価は粉末XRD、窒素吸脱着測定、TEMやSEMなどの電子顕微鏡によって行うことができる。中でも電子顕微鏡による構造解析は、細孔構造を直接観察することにより可視化できるといった点で極めて重要である。今回、均一なミクロ細孔を有するゼオライトに焦点を当て、SEM、STEMを用いたこれらの構造解析の最近のトピックスを報告する。



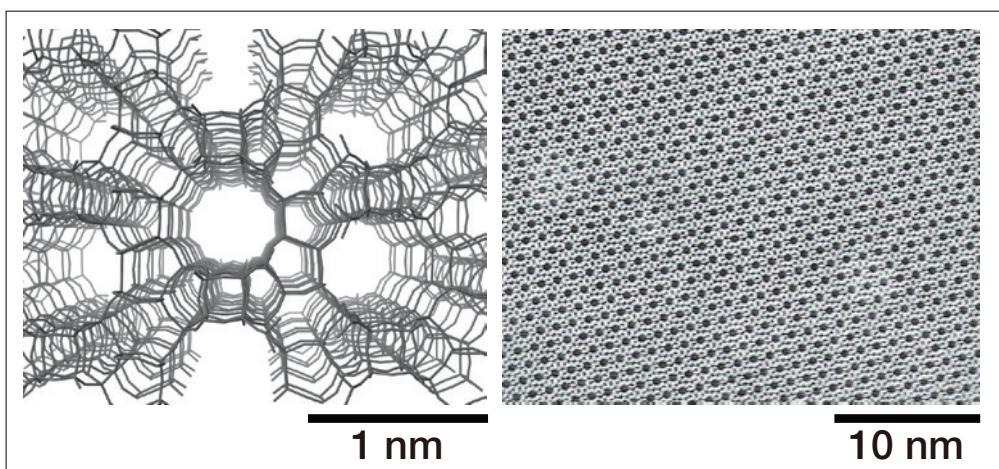


図2 ゼオライトの構造モデルとTEM像

2. 実験

乳鉢でよくすり潰した粉末状のサンプルをエタノール溶液に加え、超音波処理により溶媒中に高分散させた。Cuマイクログリッド上に滴下し、乾燥させた後、SEMならびにSTEM観察を実施した。使用した装置は日立ハイテクノロジーズ製電界放出形走査電子顕微鏡 SU9000 である。また日立ハイテクノロジーズ製イオンミリング装置 IM4000 を用い、粒子の断面観察も行った。

3. 高分解能STEMによるゼオライトの細孔観察

ミクロ細孔を有するゼオライトの細孔観察は、高い分解能が必要なこともあります。もっぱら TEM (200 ~ 300 kV) で行われています。しかし、ゼオライトは電子線ダメージやチャージアップが顕著であり、その観察には高度なテクニックが要求される。そもそも高スペックな TEM は気軽に使える装置でもないため、専門とする方に依頼して観察してもらうことが多い。SU9000 を用いた BF-STEM 観察では簡単にゼオライトの細孔観察が可能であり、その観察例を紹介する。

MFI型ゼオライトであるZSM-5のBright-field Scanning Transmission Electron Microscope (BF-STEM) 像を図3に示す。左図からは細孔が規則的に配列している様子が、右図からは細孔径が約5 Åであることが確認できる。MFI型ゼオライトの細孔径は約5.5 Åであるので、BF-STEM 観察がこのゼオライトの細孔観察に有効であることが分かる。ただし、細孔サイズが3 Å程度と小さいものは分解能の関係で困難であるが、細孔サイズが5 Å以上であれば BF-STEM 観察によりさまざまなゼオライトの細孔観察が可能であることを確認している。

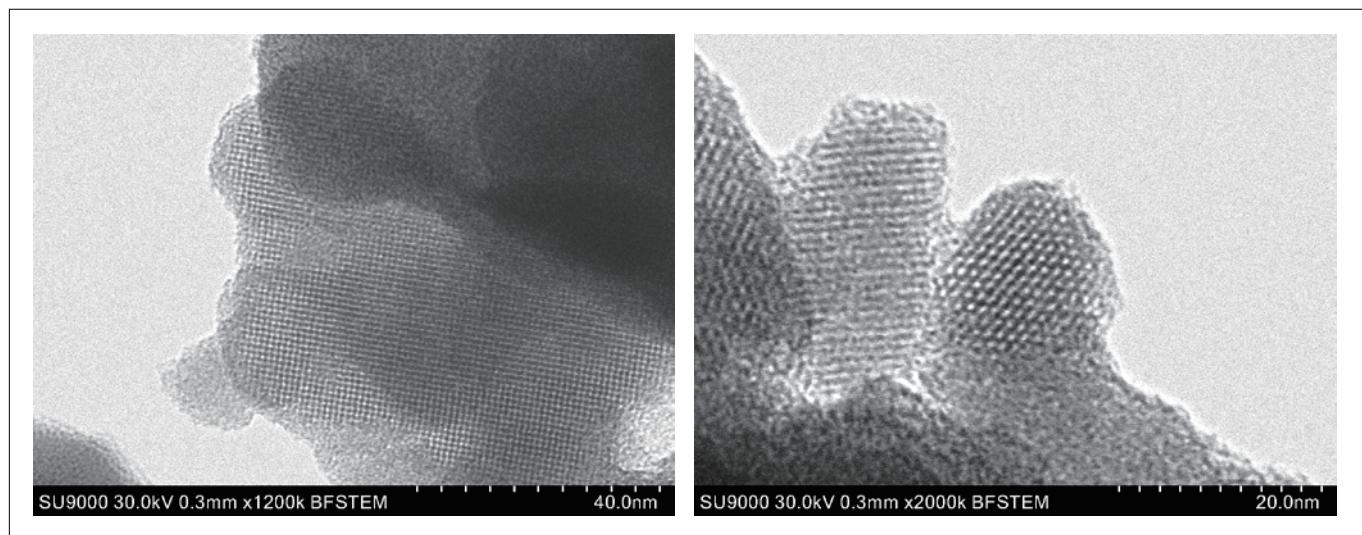


図3 ZSM-5 ゼオライトのBF-STEM像

4. ゼオライト触媒の断面観察によるコーク分布の可視化

ナフサ接触分解、メタノール転換反応など、ZSM-5 や SSZ-13 などゼオライトを用いた固体酸触媒プロセスにおいて、反応時間とともに活性は劣化していく。劣化の原因としては構造崩壊、活性点であるゼオライト骨格内 Al 原子の脱離、コーク生成による活性点の被覆ならびに細孔閉塞などがある。これらを解決するためには活性点の構造、分布およびコークの形成場所に関する情報を得ることが重要となる。すなわち、ゼオライト粒子の断面の様子を詳細に観察することが効果的である。筆者らはイオンミリング装置を用い、ゼオライト触媒の断面観察とエネルギー分散型 X 線分光法、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) による組成分析を行い、ゼオライト粒子内部の元素分析に取り組んでいる。以下にその一例を示す。

MFI 型ゼオライト ZSM-5 触媒を用いてヘキサン接触分解反応を 650°C にて行った。流通時間 3 h, 6 h, 12 h の触媒上に堆積していたコークの重量は熱重量測定 (TG) 分析により算出でき、それぞれ、5.3, 6.8, 8.8 wt% であった。また示差熱分析 (DTA) から発熱ピーク温度は 600, 630, 640°C と徐々に高温化していることが分かった。つまり、反応時間とともに ZSM-5 触媒上により多くのコークが生成し、しかもコークはより燃えにくい炭素質（分子量が増加している）になっていることが分かった。では、ZSM-5 触媒のどこにコークが堆積しているのであろうか？ゼオライトの細孔内であろうか、それとも粒子の外表面であろうか？それを調べるために、イオンミリング装置を用い、ゼオライト触媒の断面観察と EDX による組成分析を行った。今回の主目的はコーク、つまりカーボンのマッピングである。そのため、通常粉末を固定する際に用いられるペースト類はカーボンを含んでおり、コークのマッピングには適さない。そこで、図 4 に示すように、銅フィルムに粉末を挟み込むようにサンプルを固定し、イオンミリング処理と EDX 解析を実施した。

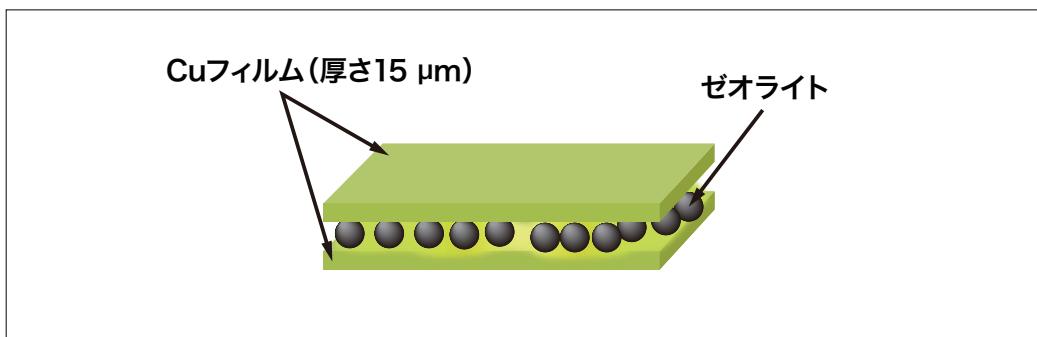


図4 カーボンマッピング用の試料加工

図 5 には流通時間 3 h, 6 h, 12 h の ZSM-5 粒子の断面のカーボンのマッピング像を示した。反応時間とともに、結晶内部に比べ、結晶の縁に沿ってコークが生成している様子が分かる。したがって、生成したコークは細孔内部ではなく、主に外表面もしくは細孔入口近傍に存在していることが分かる。表面から 400 nm 程度内部までは特に C が多く検出され、反応時間が長くなるほど表面近傍の C の強度が増加することがわかった。一方で、時間とともに内部にも大きなコークが形成していることが分かる。現在、このようにして、触媒の種類や反応を変えコークの分布に関する知見を蓄積し、触媒設計に反映させる、長寿命触媒の開発に取り組んでいる。

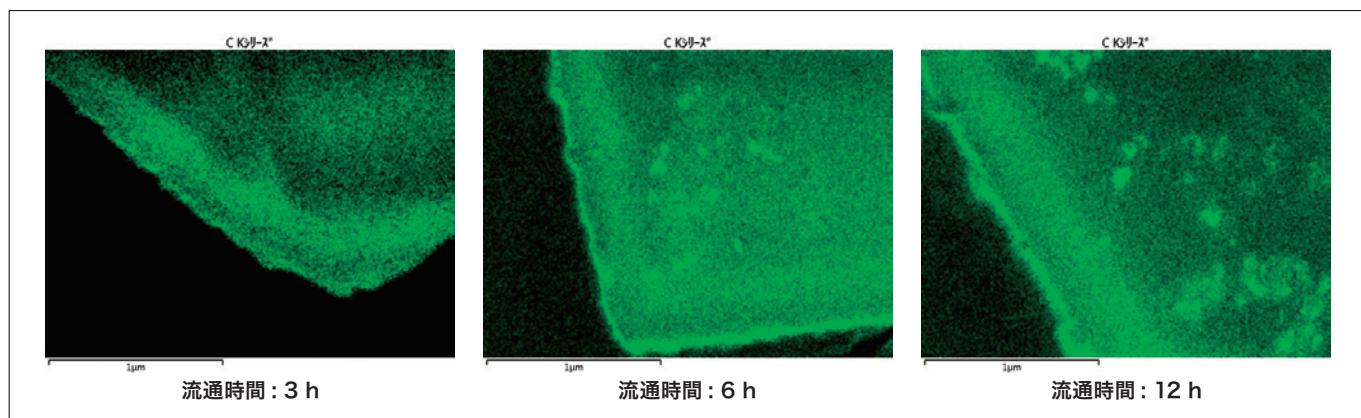


図5 ヘキサン接触分解反応後の ZSM-5 ゼオライト触媒に付着したコーク分布解析

5. リターディング法を用いたSEM観察による超精密表面観察

ゼオライトのような「ナノ多孔質材料」の多くは電子線ダメージやチャージアップが顕著な絶縁材料も多く、これまで正確な表面観察はなされていない。より詳細な情報を得ようと、加速電圧を高くすると、分解能は上がるが、一次電子の試料内部への潜り込みが起こり、得られる表面情報は乏しい。近年、電子の入射エネルギーを小さくして一次電子の試料内部への潜り込みを抑え、最表面の情報を nm 程度の空間分解能で選択的に得られる低電圧超高空間分解能 SEM 法が開発され注目されている^{2, 3)}。中でも、試料に負電圧（リターディング電圧）を印加し、電子銃で加速した電子ビームを試料直前で減速させる「リターディング法」は、材料表面を高分解で観察することができ、実際この手法は、主に電子デバイスやバイオ材料などの分野で積極的に活用されている。今回、リターディング法による低電圧超高空間分解能 SEM 法をゼオライトに適用することで、従来の分析手法では得られなかつた情報が得られたので紹介する。

FAU 型ゼオライトである Y と超安定化 Y (USY) をサンプルとした。両者の結晶構造は同じである。異なるのは Al の含有量であり、USY ゼオライトは Y 型ゼオライトを化学処理により Al を除去する（脱 Al 処理）ことで調製され、Y 型と比較して水熱安定性が向上している。USY ゼオライトは石油の流動床接触分解プロセスに広く使用されており、石油精製において重要な触媒である。

まず、USY ゼオライトを加速電圧 1 kV 下で、リターディング機能有無の条件で観察し、両者の画像を比較する（図 6）。

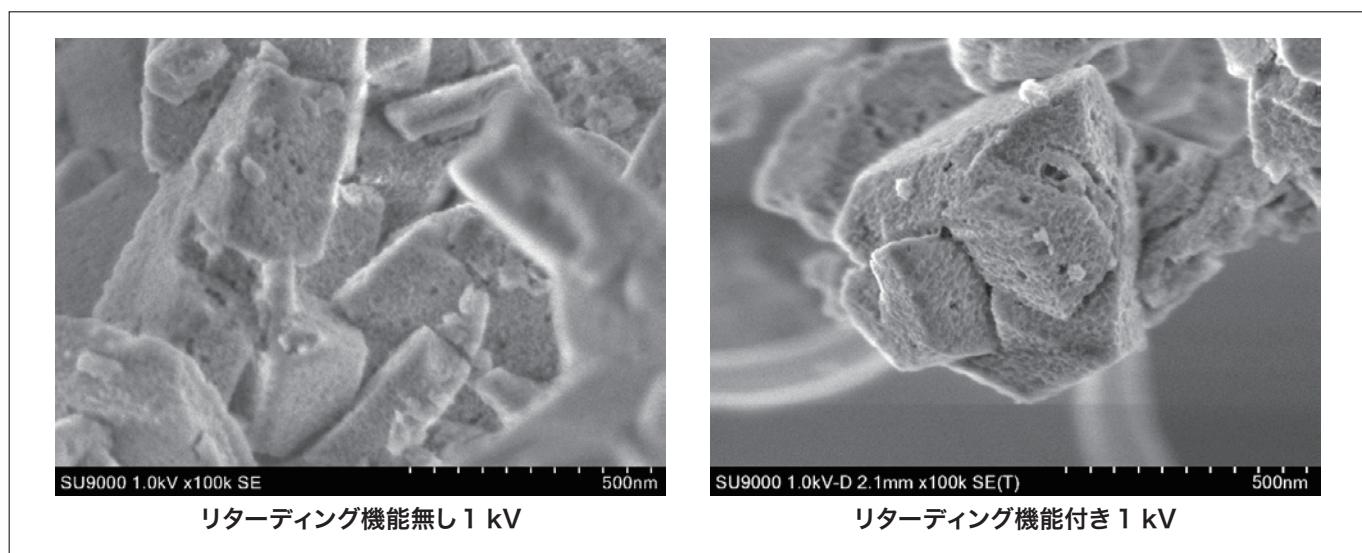


図6 市販されている USY 型ゼオライトの低加速電圧による SEM 観察

明らかにリターディング機能を用いることで超高空間分解能を達成できていることが分かる。次に、Y ゼオライトの粒子表面を、リターディング機能を用い加速電圧 1 kV で観察した（図 7）。

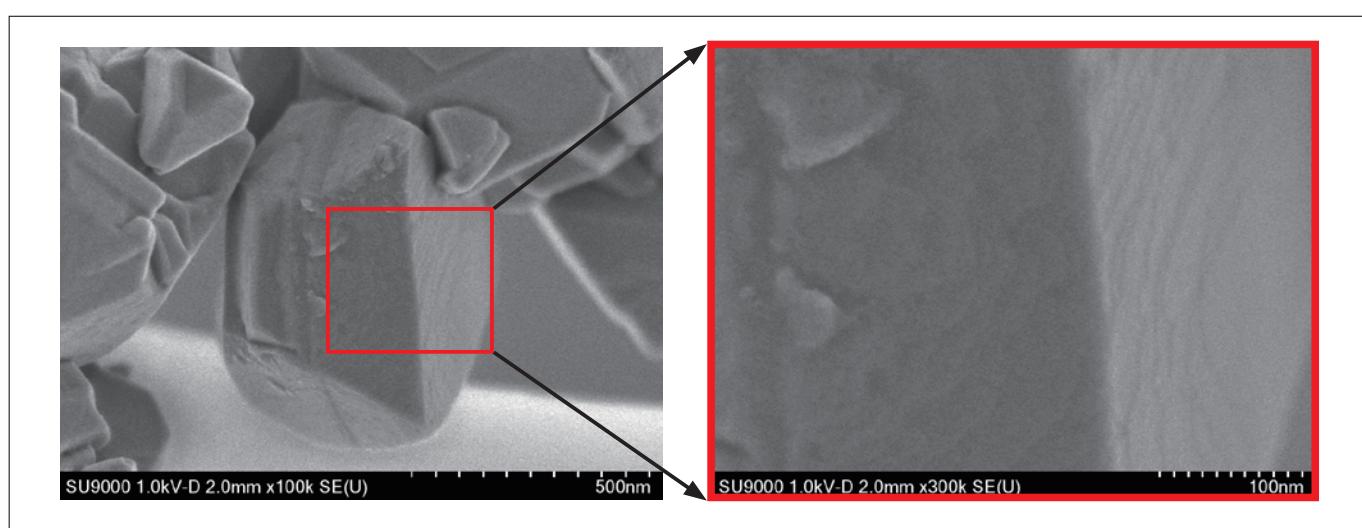


図7 市販されている Y ゼオライトの低加速電圧による SEM 観察

これまで筆者が用いていたリターディング機能無しでは観察できていない、表面に結晶構造の起因するステップが明瞭に観察できている。これまでこのような表面情報は原子間力顕微鏡(AFM)や走査型プローブ顕微鏡(SPM)などを用いて観察されている⁴⁾。これらの分析手法と併用することで、凹凸情報、組成分析、3D画像構築など、より多彩な表面解析が期待できる。最後に、YゼオライトとUSY型ゼオライトの比較を行った(図8)。脱A1処理により、非晶質なシリカ成分が粒子表面に堆積している様子、また、メソ細孔が形成されていることが明瞭に観察できた。

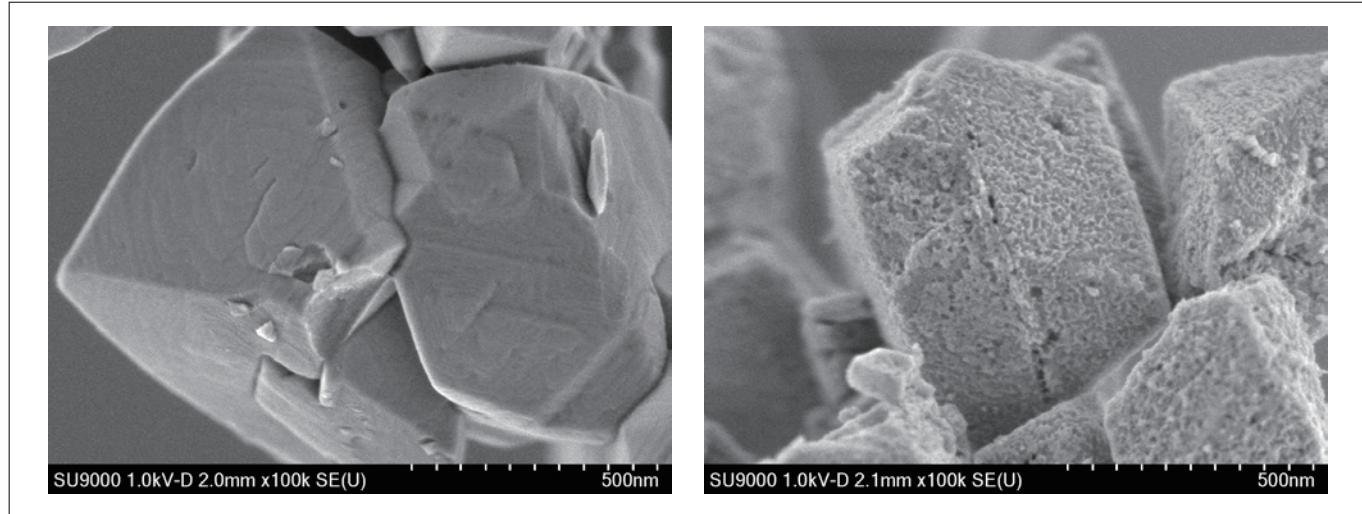


図8 市販されているYとUSYゼオライトの比較

6. おわりに

本稿では高い性能を有するSU9000を用いたゼオライトの観察例を紹介した。このように、SEMとSTEM機能を合わせて用いることで、粒子形態の把握と細孔の存在の確認ができる、筆者の研究グループにおいて、SU9000は非常に効果的な分析ツールになっている。今後のSEMによる構造解析に期待することとして、

・低加速電圧下での高分解能SEM像($\sim 3\text{ \AA}$)

TEMやSTEMでは薄い粒子を探して観察することが多い。また透過像であるため、粒子表面の情報を反映していない。ゼオライトの粒子表面にどのように細孔が存在しているか、直接観察できれば画期的である。断面観察と合わせて実施することで、粒子表面、内部でのゼオライトの構成原子の分布を可視化できる。現状よりも相当高い(0.3 nm程度)分解能が要求される。

・ゼオライトの格子像観察、ディフラクション解析・EELS解析

格子像観察などが可能になれば、形態観察と合わせて結晶構造解析もできる。電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy(EELS))は状態分析が可能&高エネルギー分解能を持っており、軽元素の分析も可能である。EDXと合わせて行うことで、より高精度な組成分布が期待できる。

・温度制御・雰囲気制御下・水蒸気共存下での観察

ゼオライトの原料である非晶質ゲルを試料室に導入でき、加温できれば、水熱条件下での結晶成長過程の可視化になる。また、水熱安定性はゼオライトの苦手とするところであるが、水蒸気共存下での構造崩壊過程の可視化也可能になる。これが達成できれば、未だ不明なゼオライトの結晶化機構の解明にもつながり、ゼオライト科学に大きな波及効果をもたらす。また、全く新しいゼオライトの創製、結晶化機構に基づく活性点の導入手法の改良などが可能になり、より高性能なゼオライトの開発が期待できる。

電子顕微鏡は日々進化している。今後のますますの発展を期待したい。

謝辞

今回紹介したSEM, STEM観察において、生頬 義久様、砂押 毅志様には実際の観察のみならず、技術指導等で大変お世話になった。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1)ゼオライトの参考書として、富永博夫 編、ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィック (1987)。 小野 嘉夫、八嶋 建明 編、ゼオライトの科学と工学、講談社 (2000)。
- 2)O. Terasaki et al., *JEOL News*, Vol. 48, No.1, 21-31 (2013).
- 3)Y. Zeng, Z. Liu, W. Wu, F. Xu, J. Shi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 220, 163-167 (2016).
- 4)例えば、P. Cubillas, S. M. Stevens, N. Blake, A. Umemura, C. B. Chong, O. Terasaki, M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. C*, 115, 12567-12574 (2011)。 T. Wakihara, A. Sugiyama, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 70, 7-13 (2004)。

海洋化学に貢献する最新の微量元素分析技術

Advanced analytical technologies for trace elements contributing to marine chemistry



京都大学化学研究所 教授

宗林 由樹 博士(理学)

1. はじめに

海洋は、地球を生命の惑星としている重要な条件のひとつです¹⁾。生命はおよそ40億年まえに海洋で誕生し、進化してきました。現在の海洋では、北大西洋や南極海で塩分が高く冷たい海水が沈み込み、深層水がつくられています。深層水は約2000年をかけてインド洋や太平洋まで循環します。この海洋大循環は、太陽エネルギーの熱を地球全体に配分します。また海洋は大気中二酸化炭素の約60倍の炭酸物質を蓄えています。そのため海洋は、地球の気候の安定にも大きな役割を果たしています。海洋化学は、現在の海洋がどのように働いているか、過去の海洋はどのように進化してきたか、将来の海洋は人類活動によってどのように変化するかを研究する学問です。海水は約3.5%の塩分を含んでいます。その99%以上を占めるのは塩化物イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、硫酸イオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、および臭化物イオンです。これらの主成分は海水から除かれにくいため、海洋大循環によってかき混ぜられ、世界中でほぼ一定の比率で存在します。一方、多くの微量元素は、さまざまに異なる分布を示します。そのため微量元素は、現代海洋における物質循環のトレーサーとして、また海洋生物にとっての必須元素として重要な研究対象となります。私たちの研究室では、微量元素を活用して海洋の研究を進めています。その上で、日立ハイテクグループの3つの製品がきわめて重要な活躍をしています。

2. キレート樹脂NOBIAS CHELATE-PA1

海水中の微量元素を精密に測定するためには、測定に先だって目的元素を濃縮分離しなければなりません。このために1960年代からキレート樹脂を用いる固相抽出法が研究されてきました。しかし、従来のキレート樹脂には以下の問題がありました。微量元素の抽出率が低い、主成分の分離効率が低い、樹脂が化学的・物理的に弱い、樹脂に含まれる不純物が微量元素の汚染源となるなど。日立ハイテクが開発したキレート樹脂NOBIAS CHELATE-PA1は、これらの問題を一挙に解決しました。この樹脂は、市販品として初めてエチレンジアミン三酢酸基を導入しました。エチレンジアミン三酢酸基は、分析化学で広く用いられているエチレンジアミン四酢酸(EDTA)と似た構造を持っています。エチレンジアミン三酢酸基は、ひとつの金属イオンと5つの結合をつくることができるため(図1)、微量金属を強力に捕集します。一方、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンとはpH6くらいではほとんど錯生成しません。そのため海水の主成分から微量金属をきわめて効果的に濃縮分離できます。さらに、NOBIAS CHELATE-PA1の親水性ポリヒドロキシメタクリレート樹脂は、化学的・物理的にきわめて頑丈で、不純物がごく少ない材料です。

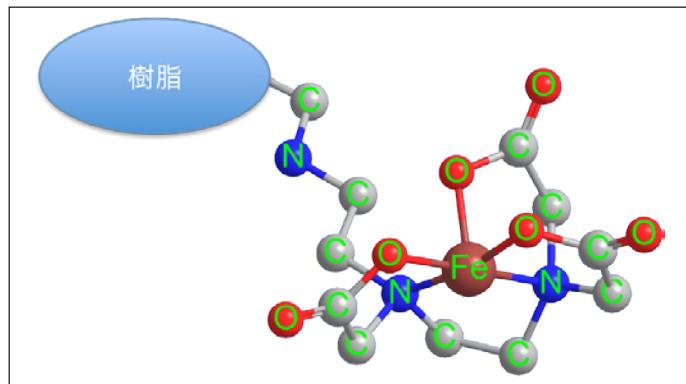


図1 鉄イオンに5配位したエチレンジアミン三酢酸基の構造

私は、日本分析化学会で日立ハイテク研究者の発表を聴き、この樹脂に注目しました。それからこの樹脂を外洋水中の超微量の元素分析に応用する研究を始めました。私たちは、世界で初めて外洋水中のアルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛の9元素を一括濃縮分離することに成功しました²⁾。これら9元素は海洋化学においてとりわけ重要な元素ですが、従来の方法では一度の操作で濃縮分離することはできませんでした。私たちの論文は高く評価されました。世界中の海洋化学学者から、どうやったらこの樹脂を入手できるかという問い合わせを受けました。その後、NOBIAS CHELATE-PA1はしだいに輸出されるようになり、現在では多くの海洋化学者が海水中のさまざまな元素の濃縮分離にこの樹脂を活用しています。私たちの論文はこれまでに73回論文に引用されました。さらに、アメリカの大学の7割が採用しているという分析化学の教科書にも引用されました³⁾。NOBIAS CHELATE-PA1は海洋化学の微量元素分析において、グローバルスタンダードとなりつつあります。

私たちはNOBIAS CHELATE-PA1を用いて、これまでにベーリング海、北極海、インド洋における海水中アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛の分布を明らかにしました。例えば、インド洋では、図2のような溶存態マンガン／アルミニウム(Mn/Al)比の鉛直断面分布を明らかにしました⁴⁾。Mn/Al比は、マンガンが還元される環境でいちじるしく高くなります。この比は海洋表層での光化学還元、大陸周辺の溶存酸素極小層、および海嶺における熱水活動のよい指標となることがわかりました。

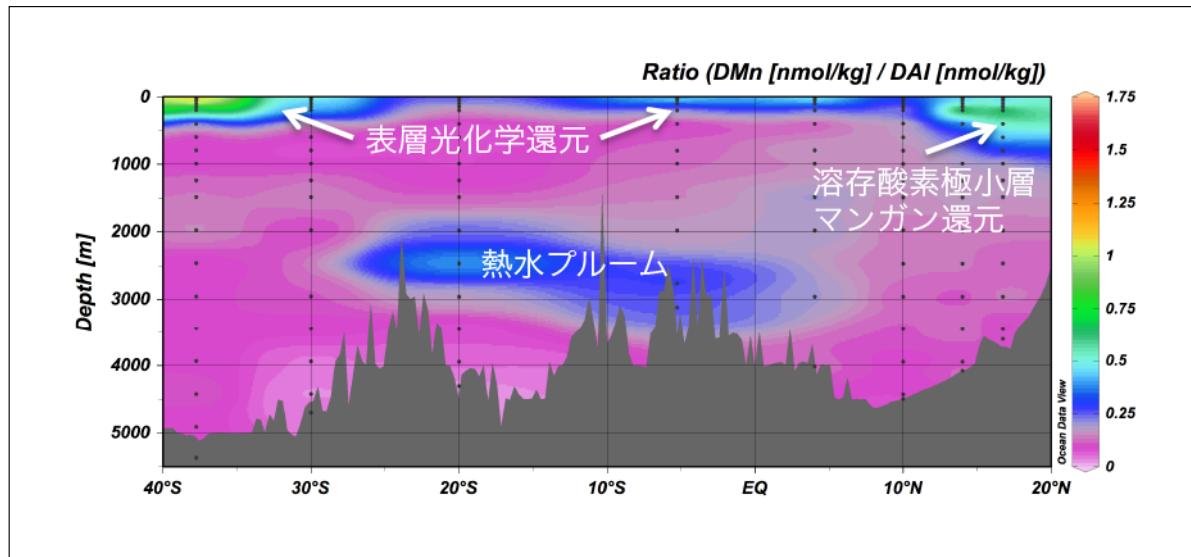


図2 インド洋東経約70度における溶存態マンガン／アルミニウム比の鉛直断面分布

さらに、私たちは海水中の銅安定同位体比の精密測定にNOBIAS CHELATE-PA1を応用しました⁵⁾。この方法を用いて、銅同位体比の精密な鉛直分布を明らかにしました⁶⁾。銅の濃度と同位体比を同時に観測することで、銅の海洋地球化学循環をより深く理解できるようになりました。

3. 自動固相抽出装置SPE-100

これまで私たちは NOBIAS CHELATE-PA1 カラム、テフロンチューブ、テフロン三方コックなどで組み立てた手動の濃縮分離システムを用いてきました。最近、平沼産業と日立ハイテクフィールディングの協力を得て、自動固相抽出装置 SPE-100 を改良し、外洋水の濃縮分離に利用できるようにしました(図 3)⁷⁾。この装置を用いることで、目的元素の汚染をさらに低くし、主成分の除去率をさらに高めることができ、分析精度が向上しました。ひとつの海水試料をセットした後は、濃縮分離が終わるまで装置が自動運転するので、操作者の負担が大きく軽減され、研究の進展速度が格段に向上了しました。私たちの論文は、ウェブ上ですでに 747 回以上のアクセスがあり、やはり世界的に高く注目されています。

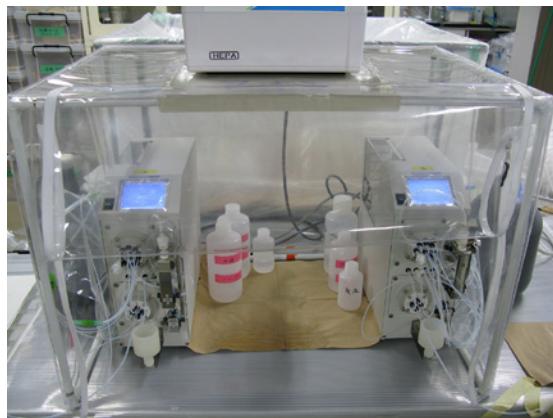


図 3 クリーンフード内に設置された外洋水中微量元素濃縮分離用の SPE-100

現在、私たちの研究室では 9 台の SPE-100 が稼働しています。この装置を用いて、太平洋における 9 元素の三次元分布を明らかにしつつあります。また、ニッケル、銅、亜鉛の同位体比精密測定法の開発にも取り組んでいます。

4. ICP発光分光分析装置 SPECTROBLUE

実際の海水試料の分析では、ppt レベルの測定となるので ICP 質量分析装置が欠かせません。しかし、分析法の開発においては、元素に特徴的な波長をもつ発光線を利用して、ppm から ppb レベルで正確な測定ができる ICP 発光分析装置がたいへん役に立ちます。私たちの研究室では 2012 年に SPECTROBLUE を導入しました(図 4)。この装置は、最近の流行であるコンパクトさはありませんが、きわめて実用的で、いかにもドイツらしい製品です。

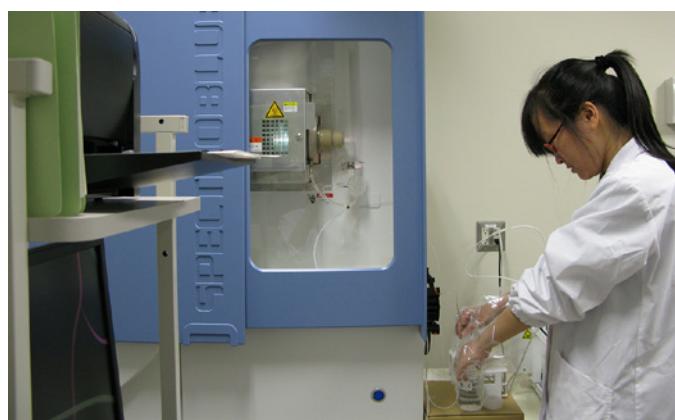


図 4 SPECTROBLUE を用いる測定

ICP 発光分光法で精密な分析を行うには、バックグラウンドを含めて発光線のスペクトルを観測することが大切です。特に、海水のような複雑な試料の場合には、干渉の影響を確認するために、スペクトルの観測が重要です。そのためには半導体検出器を用いる必要があります。現在主流となっている ICP 発光分光分析装置は、エシェル分光器と大きな半導体検出器を用いて、全波長を二次元平面で観測します。これは全波長のデータを一度に取得できる点で優れていますが、大きく高価な半導体検出器は0°Cよりも低温かつアルゴン気流下に保つ必要があります。測定をすぐに行うためには、常時通電し、アルゴンを流し続けねばなりません。アルゴンガスは高価なので、このような装置はいつも研究費に苦労している私の研究室には向きません。SPECTROBLUE は、パッシュ・ルンゲ光学系を採用し、複数の小さな CCD 検出器をローランド円上に並べています。この光学系は完全に気密で、アルゴンガスでページされています。常時アルゴンを流す必要はありません。また CCD 検出器は 15°C に保てばよいので、温調も比較的容易です。このため、1 回の測定が数十分から数時間まで、その測定が週に数回から 10 回くらい、測定元素は試料によってさまざまというような使い方をする私たちの研究室においては、SPECTROBLUE は性能とコストパフォーマンスの点で理想的な装置です。

5. おわりに

私が大学の研究室に入って海洋化学の研究を始めたのは 33 年前です。当時と比べると、科学技術の進歩のおかげで、研究室の研究能力は飛躍的に向上しました。この恩恵を大切にして、海洋と地球環境の理解に少しでも貢献できるように努めたいと思います。

参考文献

- 1) C. H. Langmuir, W. Broecker, 生命の惑星—ビッグバンから人類までの地球の進化, 京都大学出版会 (2014).
- 2) Y. Sohrin et al., "Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin", *Anal. Chem.*, 80, 6267-6273 (2008).
- 3) D. C. Harris, C. A. Lucy, *Quantitative Chemical Analysis*, 9th ed., W. H. Freeman and Company (2016).
- 4) H. T. D. Vu, Y. Sohrin, Diverse stoichiometry of dissolved trace metals in the Indian Ocean, *Sci. Rep.*, 3, 1745, doi: 10.1038/srep01745 (2013).
- 5) S. Takano et al., "Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin", *Anal. Chim. Acta* 784, 33-41 (2013).
- 6) S. Takano et al., "Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean", *Nat. Commun.*, 5, doi: 10.1038/ncomms6663 (2014).
- 7) T. Minami et al., "An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 854, 183-190 (2015).

Chromaster® 5610による天然物合成中間体の質量情報の確認

MS measurement of the synthetic intermediates in natural product synthesis by Chromaster® 5610



明治薬科大学 薬学部 生命創薬科学科 助教

小林 健一 博士(理学)

I. はじめに

有機化合物の構造決定のための機器分析技術は目覚しく進歩しており、多数の不斉中心を有するような複雑な天然有機化合物でさえ、極微量のサンプル量で構造決定が可能となっている。天然物や合成した有機化合物の構造決定では、X線結晶解析によつて一義的に構造を決定できる場合を除き、一般にNMR, IR, MS, 比旋光度、融点などの各種機器データを収集してそれらを総合的に判断するのが常法である。なお、有機化学系の学術論文投稿の際には、これら機器分析データの提出が必須となっている。

これら機器分析法の中でX線結晶解析、NMR、MSは、既知・未知物質に関わらず有機化合物の構造決定に絶大な威力を発揮する。X線結晶解析は化合物の構造決定において最も有効な手段の一つであるが、そもそも試料の結晶化ができなければ測定は不可能である（最近報告された結晶スponジ法は、試料の結晶化を必要としないX線結晶解析である¹⁾）。またNMRの技術は近年急速に発展し、化合物の構造に関する膨大な情報を得ることができる。しかし、例えは複雑な天然物の構造決定では、そのスペクトルの複雑さゆえ、解析のミスによって誤った構造が提出される問題がしばしば起こる²⁾。一方MSは、化合物の分子量情報がダイレクトに得られる。フラグメントイオンが検出できれば、分子量だけでなく化合物の部分構造解析も可能となるうえ、高分解能質量分析(HRMS)を行えば化合物の原子組成も決定できることから、MSは有機化合物の構造決定において最も確実で汎用性の高い機器分析法の一つである。

今回、日立ハイテクサイエンス社製 Chromaster 5610 質量検出器を研究室に導入し、合成有機化合物の質量情報の確認を行つたので本稿で紹介する。

2. Chromaster 5610質量検出器

日立ハイテクサイエンス社製 Chromaster 5610 質量検出器は、従来の質量分析計とは異なる新しいコンセプトで開発された質量検出器である。本検出器とシリニジポンプを併用することで、化合物のサンプル溶液をダイレクトに質量検出器に導入し、化合物の質量情報を取得することができる。これにより、合成した有機化合物の質量情報の確認や合成条件検討の際の化合物確認の簡易モニタリングが可能となっている。

大学の研究室において質量分析計の導入を考えた場合、設置場所やコスト、また操作やメンテナンス（学生は概して機器類を難しく扱いがちである・・・）などの問題が生じる。しかし、本製品は非常にコンパクトに設計され、LC システムと同等の省スペース化を実現しており、煩雑な操作も必要としない。日常のメンテナンスも極めて簡便化されており、大気圧イオンフィルター（AIF）を取り外して超音波洗浄するのみである。さらに同等の機能を有する他社製品と比較して、価格が低く設定されていることも大学の研究室に導入するには大きなメリットである。



図1 Chromaster 5610

3. STAT3阻害活性天然物phaeosphaeride Aの合成中間体の質量情報の確認

私たちの研究グループでは、新規な作用機序を有する抗がん剤の創製に向けた天然物の全合成研究を行っている。その中で、signal transducer and activator of transcription3 (STAT3) の阻害活性を有する天然物である phaeosphaeride A の全合成研究を展開しており、これまでに天然物のエナンチオマートリックの全合成に成功している^{3,4)}。今回、以下のスキームで合成した中間体4種について、Chromaster 5610 質量検出器を用いて質量分析を行った。

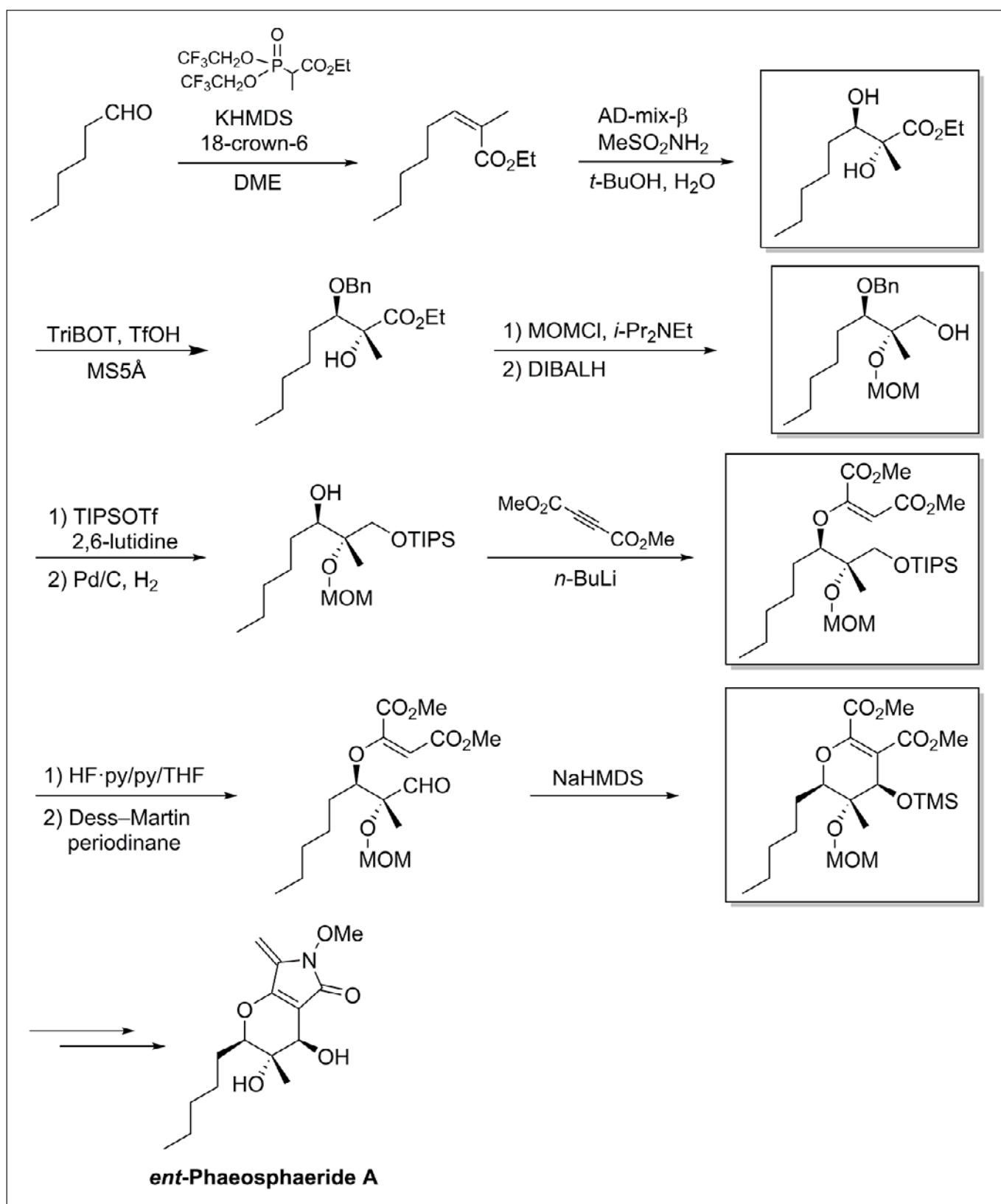


図2 *ent*-Phaeosphaeride A の合成スキーム

4. 測定結果

【測定条件】

測定機器: Chromaster 5610

イオン化法: ESI

イオン化モード: Positive

イオン化電圧: 2,200 V

測定モード: Scan mode

ガス流量: 0.5 L/min

IS/AIF 温度: 70°C /120°C

ポンプ流速: 2 μL/min (インフュージョン測定)

【測定方法】

それぞれの化合物 A-D をメタノールで 10 ppm に希釈し、ダイレクトに質量検出器で測定した。結果を以下に示す。いずれの化合物についても $[M+Na]^+$ としてナトリウム付加型分子イオンが観測された。このように、わずか 5 分間の測定で化合物の質量情報を確認できた。

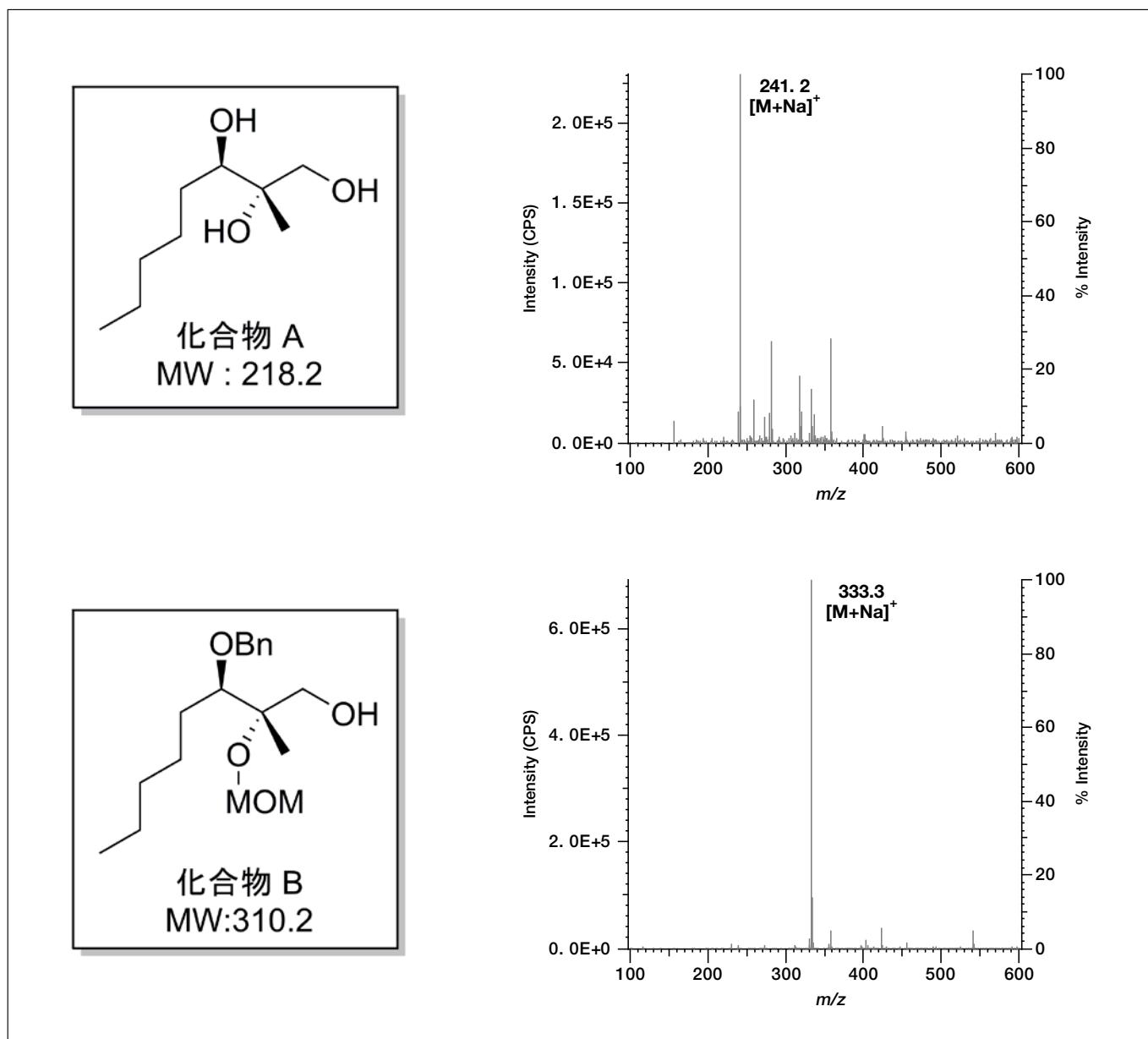


図 3 Chromaster 5610 による合成化合物 A-D の質量情報の確認

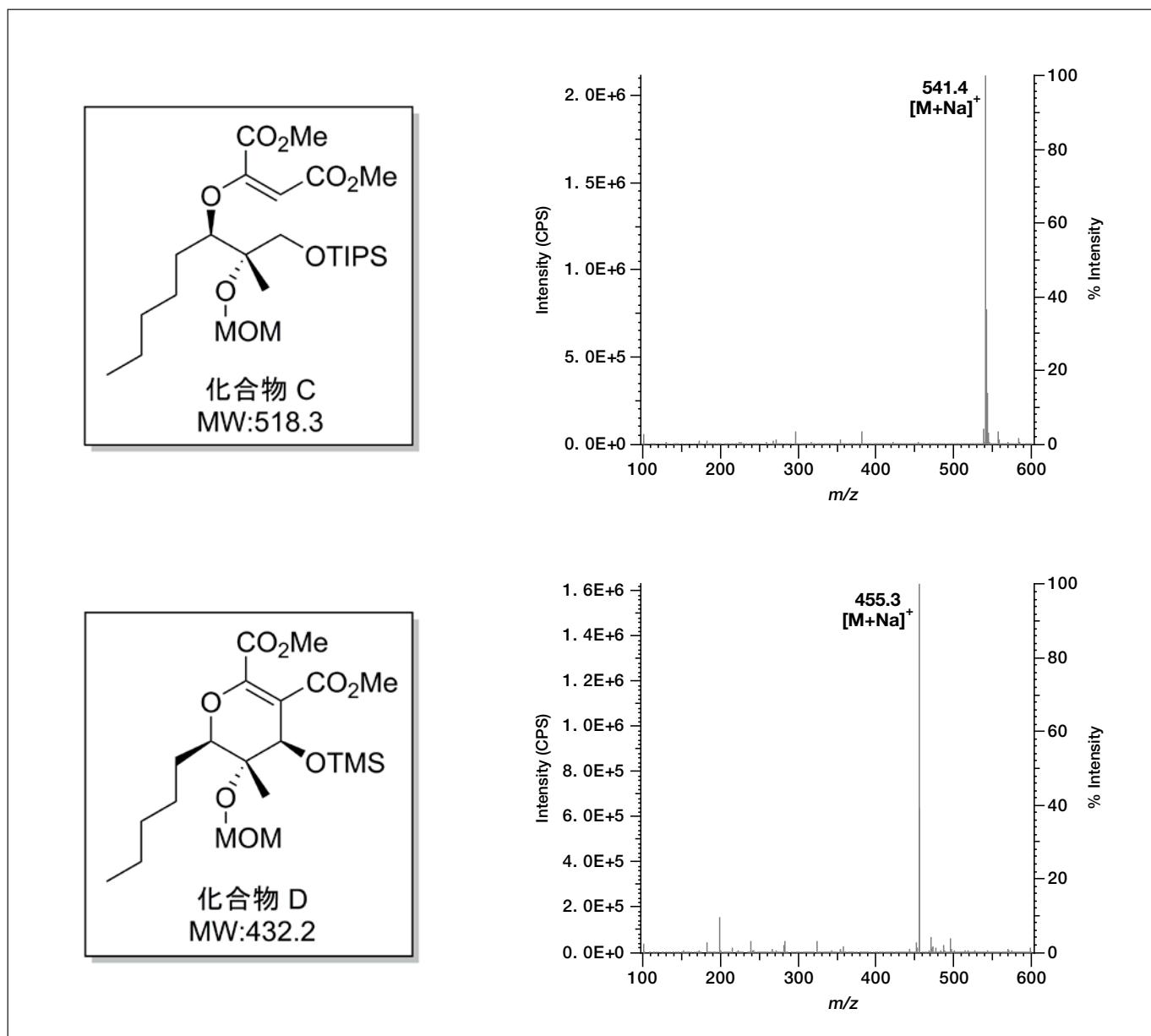


図3 Chromaster 5610による合成化合物 A-D の質量情報の確認

5. 終わりに

本稿では、日立ハイテクサイエンス社製 Chromaster 5610 による、天然物の全合成研究における中間体の質量情報確認について紹介した。今回測定したサンプルは分子量 200-500 程度の低分子有機化合物であるが、本装置は分子量 1,000 程度までの化合物の質量測定に対応している。本装置は省スペース・扱い易さ・低価格を実現しており、実験室レベルでの簡易的な質量分析に大きく貢献するものと期待される。

謝辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費 若手研究(B)(課題番号25860015)の助成を受けて行われたものであり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takeda, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature*, **495**, 461-466 (2013).
- 2) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1012-1044 (2005).
- 3) K. Kobayashi, I. Okamoto, N. Morita, T. Kiyotani, O. Tamura, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 5825-5832 (2011).
- 4) K. Kobayashi, Y. Kobayashi, M. Nakamura, O. Tamura, H. Kogen, *J. Org. Chem.*, **80**, 1243-1248 (2015).

卓上大気圧顕微鏡 AeroSurf® 1500の特長と応用 拡がるSEMの可能性 ～進化を遂げた大気圧走査電子顕微鏡～

Features and applications of Hitachi atmospheric tabletop microscope AeroSurf 1500

大南 祐介^{*1}, 坂上 万里^{*2}, 高岡 信也^{*3}

I. はじめに

微細形態の評価に用いられる走査電子顕微鏡(以下 SEM)は、現在、さまざまな分野の研究や開発に欠くことのできない重要なツールになっています。そのような中、ソフトマテリアル材や生体材料などの含水試料の SEM 観察に向けて、大気圧中におかれた試料の SEM 観察を行う大気圧走査電子顕微鏡 (Atmospheric SEM: ASE) 法がこれまで報告されています。従来の ASE のほとんどは、電子線が透過可能で、大気と真空を分離できる隔膜に試料を接触させて観察する隔膜 - 試料接触型 ASE でしたが、隔膜に接触させることが困難なバルク試料は観察が難しいという問題がありました。また、この方式の ASE 観察では、試料を観察するたびに隔膜を交換する必要があるといった問題がありました。

そこで、我々は、隔膜と試料が接触しない隔膜 - 試料非接触型の大気圧 SEM 観察法を考案し、大気圧下で観察可能な卓上大気圧顕微鏡 (AeroSurf 1500) を製品化しました(図 1)。AeroSurf 1500 では、真空側から飛来してきた電子線は隔膜に侵入し、散乱を受けるなどして、大気側に電子線が到達します。大気と真空とを分離するための隔膜としてシリコンナイトライド (SiNx) の隔膜を採用しています。さらに大気ガスによって散乱を受けたのち、試料に電子線が到達し、高エネルギーをもつ反射電子が大気部及び隔膜部を再通過して反射電子検出器に到達することができる構成になっています(図 2)。本稿では、AeroSurf 1500 の特長と観察事例を紹介します。また、隔膜と試料との間の電子線散乱による画像ぼけを改善するための電子線散乱補正技術について紹介します。



図1 AeroSurf 1500 の装置外観

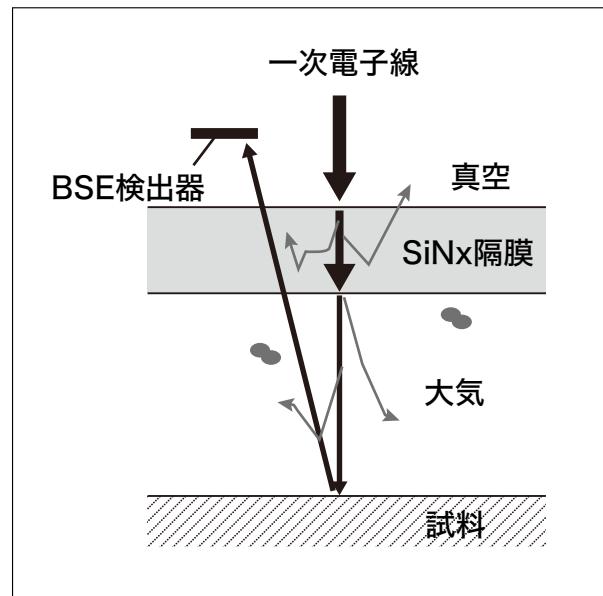


図2 電子線検出原理

2. 装置構成

AeroSurf 1500 の内部構成図を図 3 に示します¹⁾。AeroSurf 1500 では真空内部に大気空間を維持可能な空間を備えています(図 3 (a))。大気圧チャンバの内部上側には真空と大気とを分離する隔膜を備え、SEM 内部を真空に維持したまま、試料空間を大気圧状態(一気圧:約 101,300 Pa) にすることができます。試料搭載の際は、試料台に試料を設置し、その後試料ステージをチャンバ側に入れるだけで隔膜直下に試料を配置することができます(図 3 (b))。さらに、本装置は、付属の真空ポンプにて試料雰囲気を低気圧状態(数千 Pa ~ 101,300 Pa) にすることもできます(図 3 (c))。隔膜を取り外した状態にすることによって、低真空状態(数 Pa ~ 数 10Pa) にすることもできます(図 3 (d))。

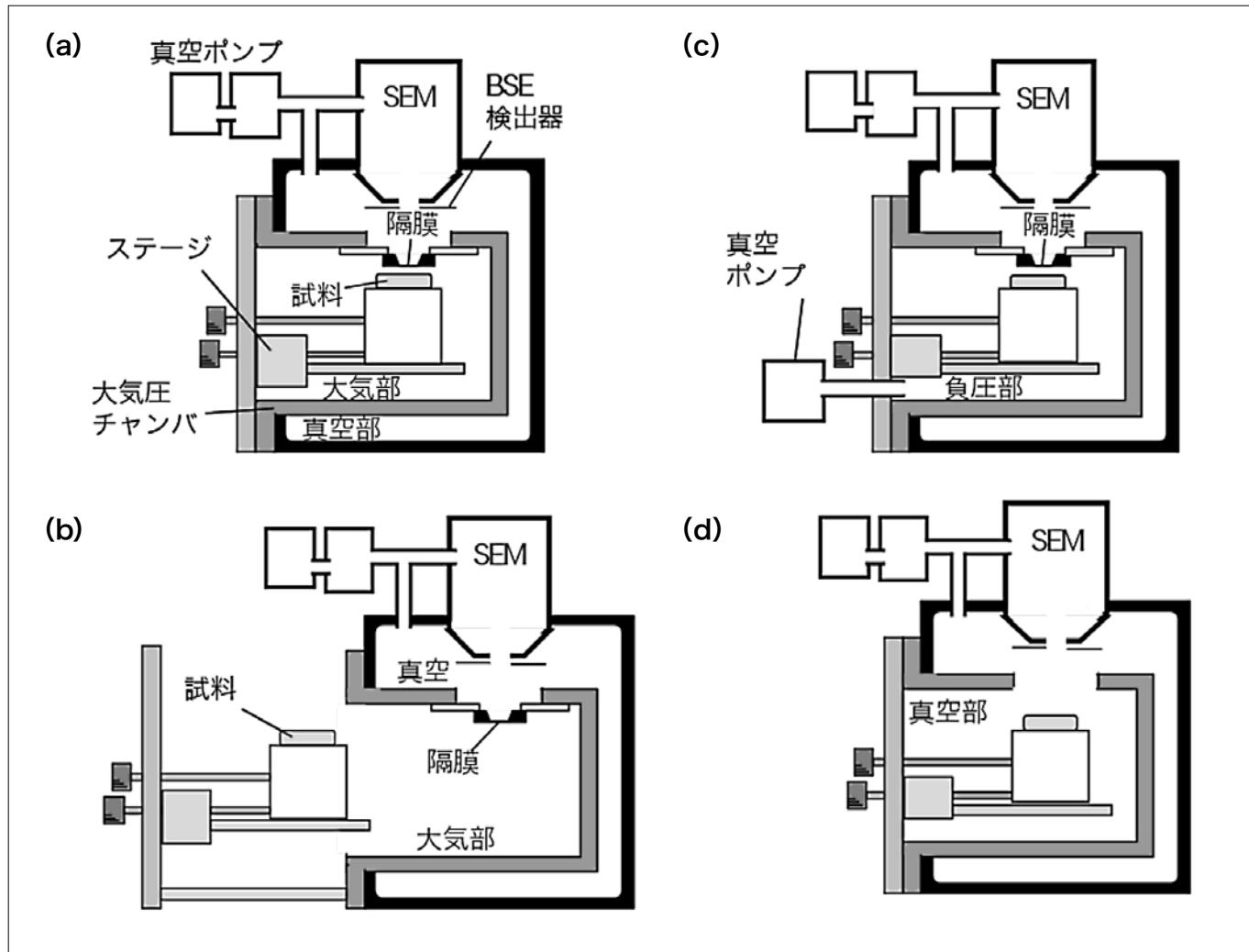


図 3 AeroSurf 1500 内部構成図

3. 隔膜と試料との距離の関係

AeroSurf 1500 では隔膜に対して試料を接近させて観察する必要があります。隔膜と試料との距離を h 、圧力を p とした場合の隔膜と試料との関係を図 4 に示します。大気圧(101 kPa) の時は隔膜と試料との距離を 100 μm 以下にすると散乱の影響により良好な画像は観察されませんが、圧力を下げると良好な画質が取得されます。室温での水の飽和上気圧は 2.3 kPa であり、それ以上であれば、含水した状態で試料観察を実施することができますので、試料の状態や形状に応じて、試料空間を減圧にして観察を実施します。

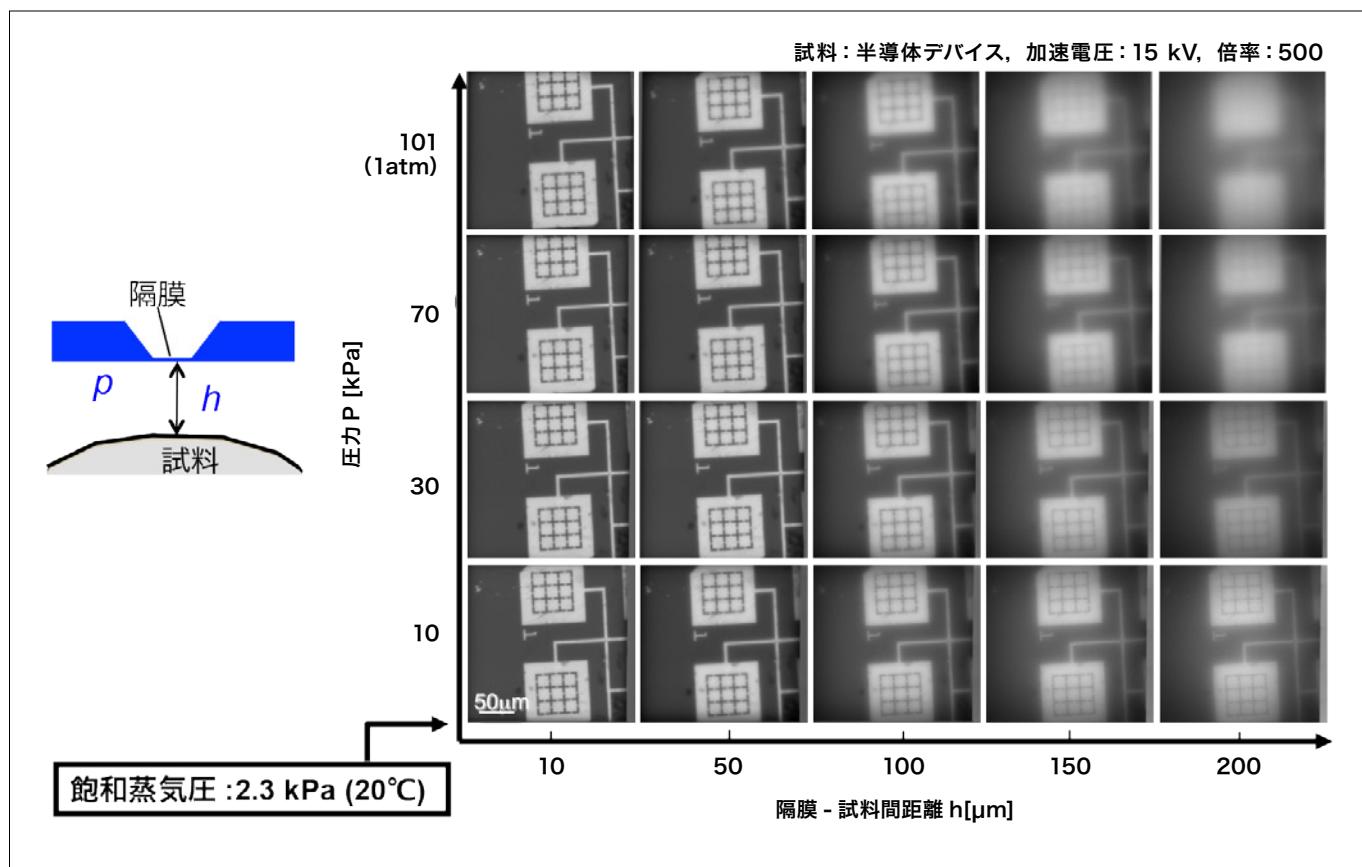


図 4 隔膜 - 試料間距離と画質との関係

4. 観察事例

4-1 大気圧下観察と真空観察の比較

AeroSurf 1500 は試料を大気下に設置しながら SEM 観察ができるため、これまでよりさらに実形態に近い試料の形状観察を行うことができます。図 5 に大気圧下と真空中で取得したカイワレ大根の比較画像を示します。大気圧下では真空引きによる水分蒸発が起こらないため、試料が含水した生の状態を SEM 観察できます。

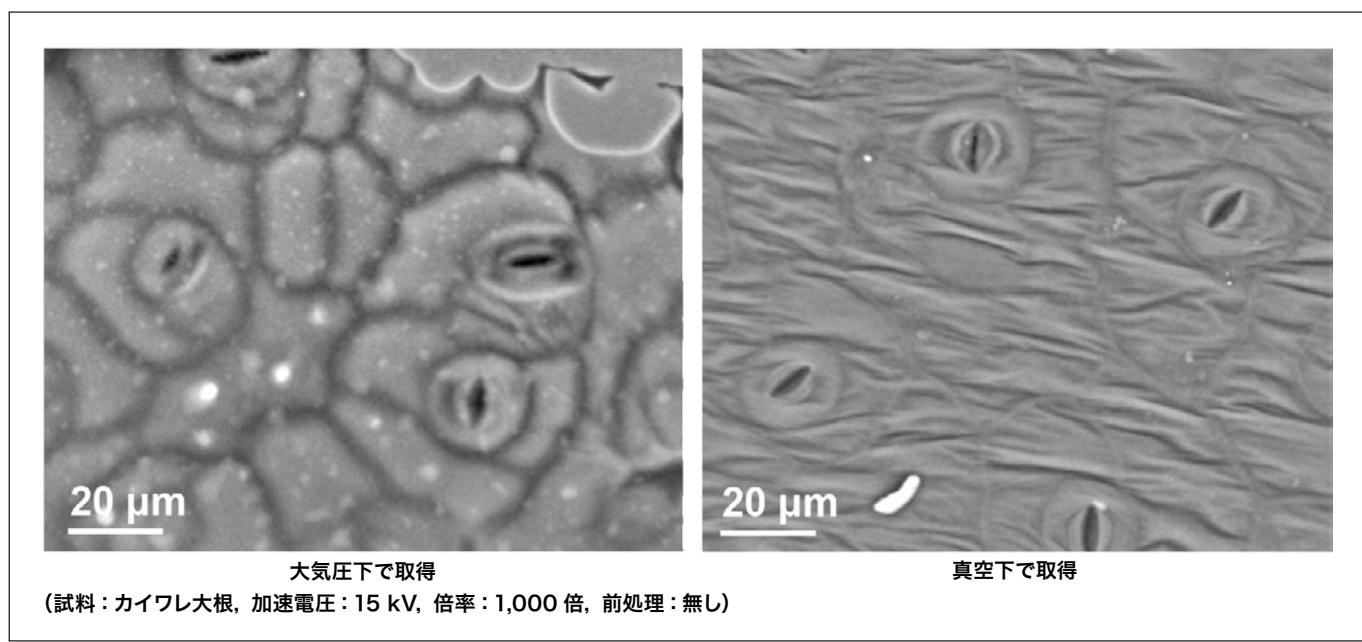


図 5 AeroSurf 1500 における観察結果

4-2 真空下で同一部位観察が可能

AeroSurf 1500 では隔膜を外すと低真空中で SEM 観察することができるため、大気で見た状態と真空で見た状態での違いが観察可能です。図 6 に、大気下と真空中で同一位置を観察したパスタの表面像を示します。大気下では見られなかった試料表面のひびが、真空中での観察では発生していることが確認できます。アーティファクト防止には大気での観察を、高分解能で観察したい場合は真空中で観察できます。

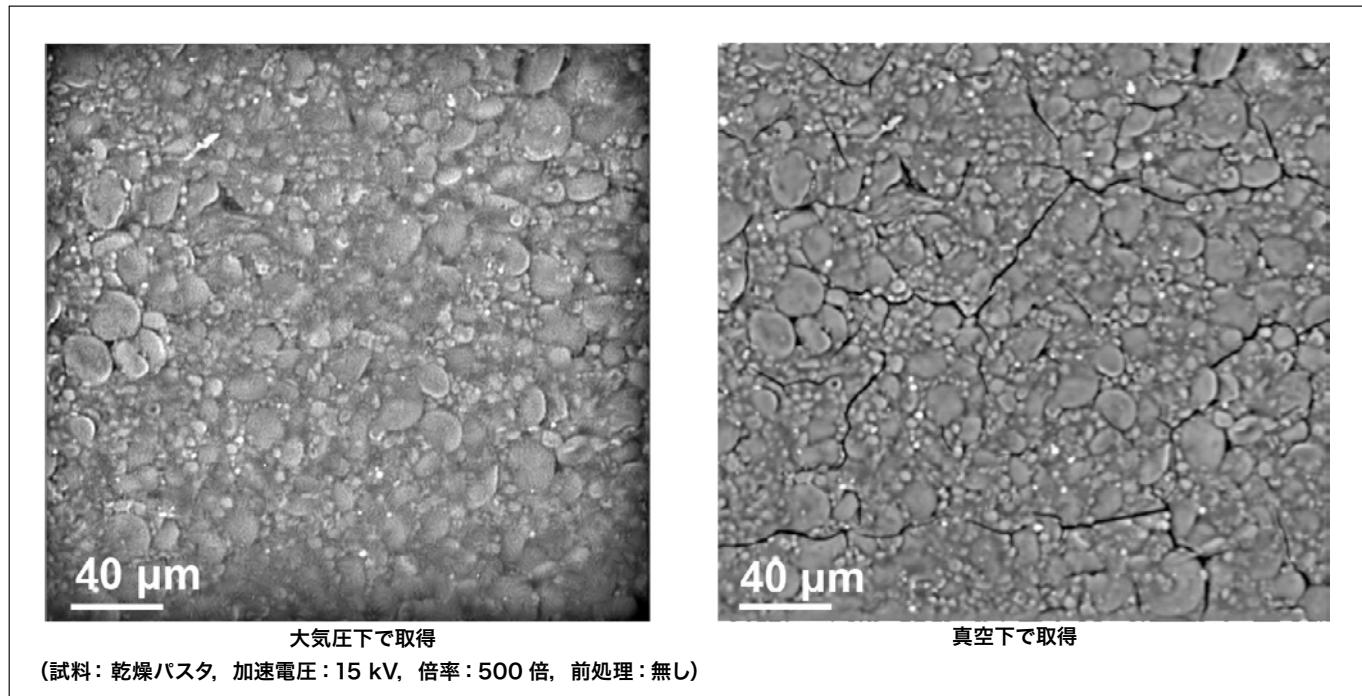


図 6 AeroSurf 1500 における観察結果

4-3 乾燥過程の観察

化粧品を基材に塗布し乾燥していく過程を観察した結果を図 7 に示します。塗布後 30 秒後に多量に存在していた水分は、5 分後には大部分が蒸発し、15 分後にはほぼ乾燥し、微粒子が多数析出した様子が確認できます。

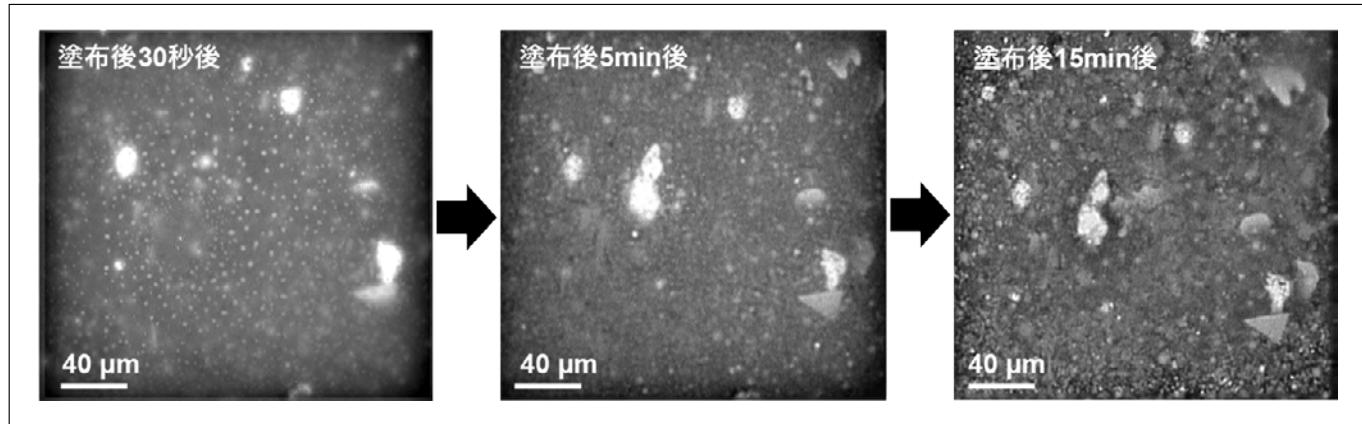


図 7 化粧品の乾燥過程観察結果

5. 電子線散乱画像補正(ES-Corrector[®])機能

AeroSurf は、大気圧下での電子線散乱の影響により劣化した画質を改善するために開発された電子線散乱補正(Electron Scattering Corrector) ソフトウェア²⁾、ES-Correctorを標準搭載しています。本ソフトウェアを用いることで、負圧～大気圧で観察した画像の画質改善を行うことができます。図8に大気圧下で観察した各種画像の画質改善を行った結果を示します。

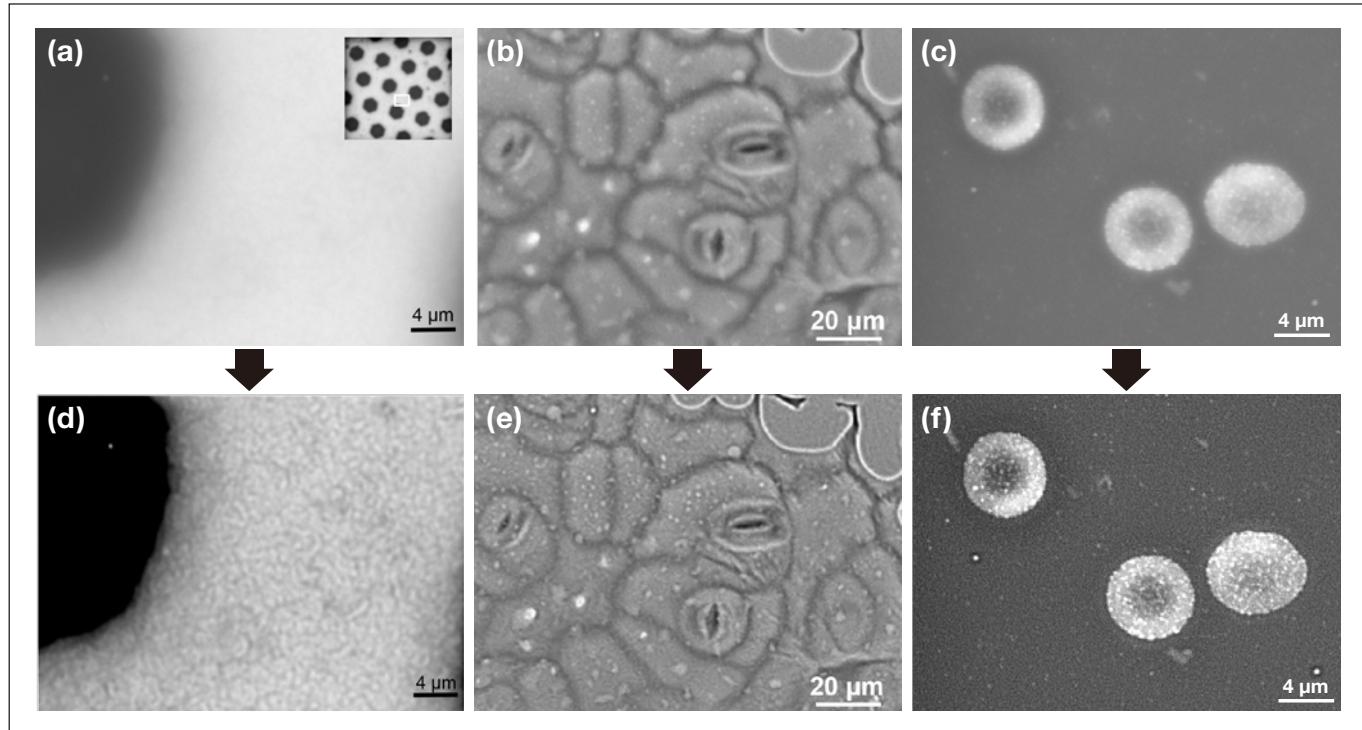


図8 (a) (d) 銅メッシュ . (b) (e) カイワレ大根の葉 . (c) (f) 金コロイドで免疫染色されたラット赤血球 .
加速電圧: 15 kV, 室温, 1気圧下にて観察

6. まとめ

AeroSurf 1500 では、隔膜と試料とが非接触な状態で ASEM 観察ができるようになりました。大気圧下での観察によって、無処理の状態でさまざまな含水バルク試料を確認できます。また、隔膜を外すことで、通常の低真空観察を行うことも可能です。さらに、ASEM 画像から電子線散乱の影響を打ち消すことが可能な電子線散乱補正機能(ES-Corrector)を開発しました。この結果、ASEM 像を大幅に画質改善できることを示しました。今後、AeroSurf 1500 を用いて、これまで観察できなかった試料の SEM 画像を提供していきます。

参考文献

- 1) Y. Ominami, S. Kawanishi, T. Ushiki, S. Ito., A novel approach to scanning electron microscopy at ambient atmospheric pressure, *Microscopy*, 64, 97 (2015).
- 2) Y. Ominami, K. Nakahira, S. Kawanishi, T. Ushiki, S. Ito, A novel approach for scanning electron microscopic observation in atmospheric pressure, *Proc. of SPIE*, 9236, 923604-1 (2014).

著者所属

*¹ 大南 祐介
(株)日立ハイテクノロジーズ 科学システム設計開発本部 電子顕微鏡第二設計部

*² 坂上 万里
(株)日立ハイテクノロジーズ 科学システム設計開発本部 アプリケーション開発部

*³ 高岡 信也
(株)日立ハイテクノロジーズ 科学システム営業本部 マーケティング部

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。 <https://members.hht-net.com/sinavi/>

高性能集束イオンビーム装置 MI4050

Focused Ion Beam system MI4050

黒田 靖^{*1}, 大石 喜久^{*2}, 中谷 郁子^{*3}, 酉川 翔太^{*3}

1. はじめに

集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam, FIB) は、半導体デバイス、金属、セラミックスなど幅広い分野における故障解析に用いられているが、近年は高精度かつ短時間での解析が求められている。日立ハイテクは独自の技術に基づくプログラム加工や連続自動加工を用いることにより、解析効率を飛躍的に高め、短時間で極めて高いレベルでの解析を可能にする FIB 装置を開発し続けている。また最近は、故障解析のサイズや分布、異物欠陥の核の特定や全体との位置関係を三次元的に把握しようという動きが活発化している。これを実現するためのツールとして、FIB-SEM 複合装置による三次元解析手法が広く用いられている。日立ハイテクの集束イオンビーム装置 MI4050 (図 1) では Cut&See 機能を搭載し、自動で三次元解析が可能となっている。この装置では、走査イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscope, SIM) 像の観察が可能であるため、チャネリングや帶電の影響を受けやすいサンプルでも明瞭な画像を得ることができる (図 2)。今回は、MI4050 について、Cut&See 機能と応用例を解説する。



図1 高性能集束イオンビーム装置 MI4050 の外観

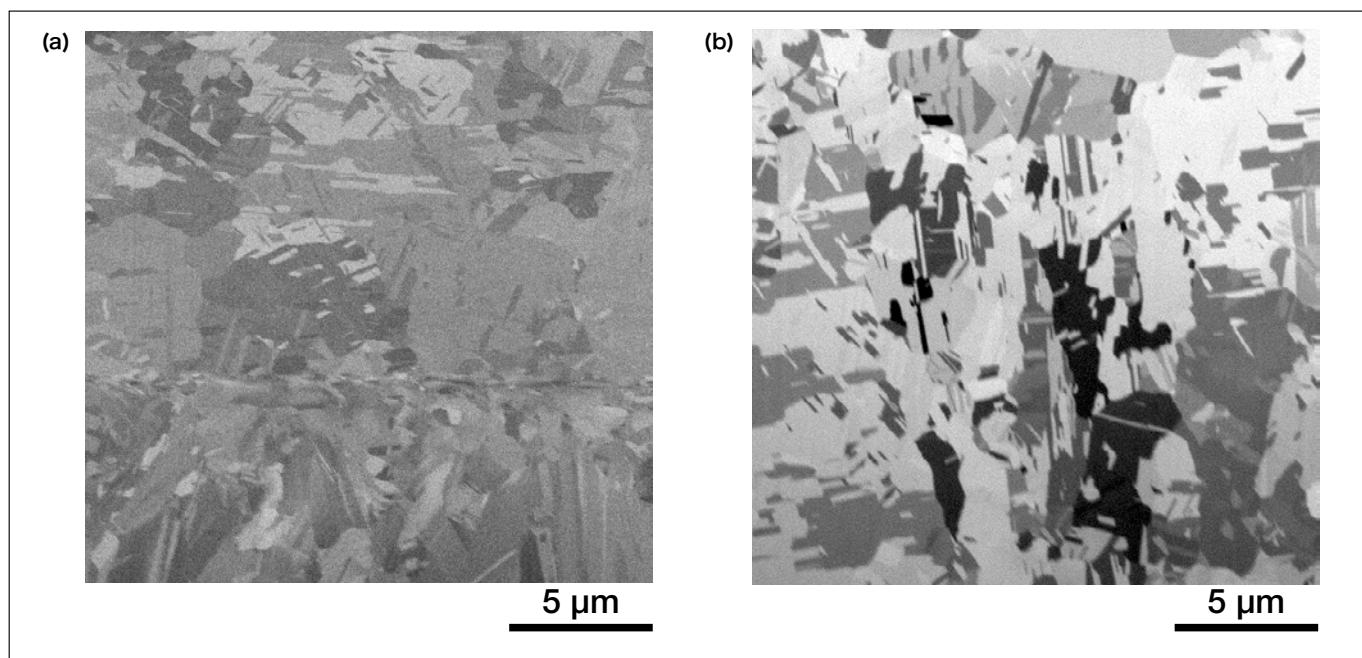


図2 プリント基板銅箔配線部 SEM像(a)とSIM像(b)の比較

(a) 加速電圧: 3 kV 観察倍率: 4,000倍, (b) 加速電圧: 30 kV FOV: 20 μm

2. MI4050の自動Cut&See機能

Cut&See 機能は加工と観察を繰り返して行う三次元解析の手法であるが、従来の FIB 装置では、加工、ステージ傾斜、断面観察を手動で繰り返す必要があった。MI4050 の自動 Cut&See 機能ではスライス加工、ステージ傾斜、観察位置補正、断面 SIM 観察、ステージ傾斜を戻す、加工位置補正の一連の加工フローの繰り返しが自動化されている。ユーザセントリック位置でステージ傾斜を行うため、加工位置と観察位置がずれることはほとんどない。ステージ傾斜は最大 60 度、画像取得枚数は 1 スライスで低倍率と高倍率や二次電子像と二次イオン像など 2 画像取得可能で、最大合計 1,000 枚取得できる。加工ステップは 1 nm ~ 1 μm で設定できる。

その他、MI4050 の主な仕様を表1に示す。

表1 MI4050 の主な仕様

加速電圧	1.0 ~ 30 kV	0.5 ~ 30 kV*
分解能	4 nm @ 30 kV	
最大ビーム電流	90 nA 以上	
最大ビーム電流密度	50 A/cm ³	
検出器	二次電子検出器	二次イオン検出器*
試料ステージ	5 軸電動ユーザセントリックステージ	
試料サイズ	50(W) × 50(D) × 12(H) mm	

*オプション

3. 応用例

自動 Cut & See 機能をプリント基板銅箔配線部の三次元加工に応用した。

図 3 はプリント基板銅箔配線部の連続 FIB スライス像である。チャネリングコントラストにより、銅箔配線部の結晶方位を反映した濃淡の異なる SIM 像が鮮明に観察できている。このことから、FIB 加工断面の方向には、結晶の配向性は認められないといふことが分かる。

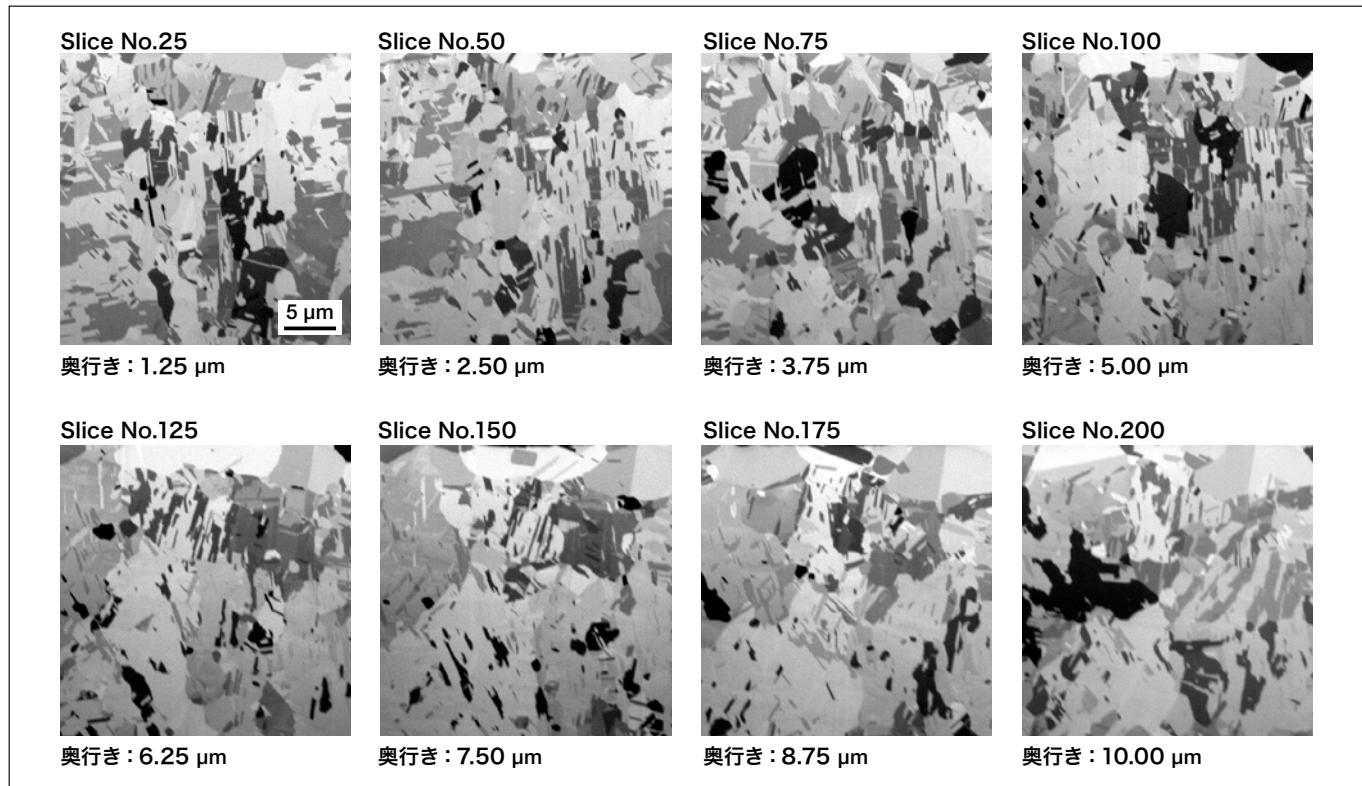


図 3 プリント基板銅箔配線部の連続 FIB スライス像

【加工条件】

加速電圧: 30 kV ビーム電流: 12 nA 加工サイズ: 20×20×10 μm
加工ステップ: 50 nm スライス枚数: 200 枚

【観察条件】

加速電圧: 30 kV ビーム電流: 100 pA 検出信号: SIM 像

図4は、連続スライスの三次元再構成結果で、結晶の濃淡に対応して疑似カラー表示したものである。ここでは、グリーン、ブルー、ピンク、紫で色分けした4種類の結晶について分布やサイズを見てみると、結晶の大きさは、約1μmから10μmであり、ほぼ同じ割合で存在することが分かる。

これらの結果から、チャネリングコントラストによるSIM像とFIBによるフラット加工を利用して、実装部品の性能評価への適用が期待できる。

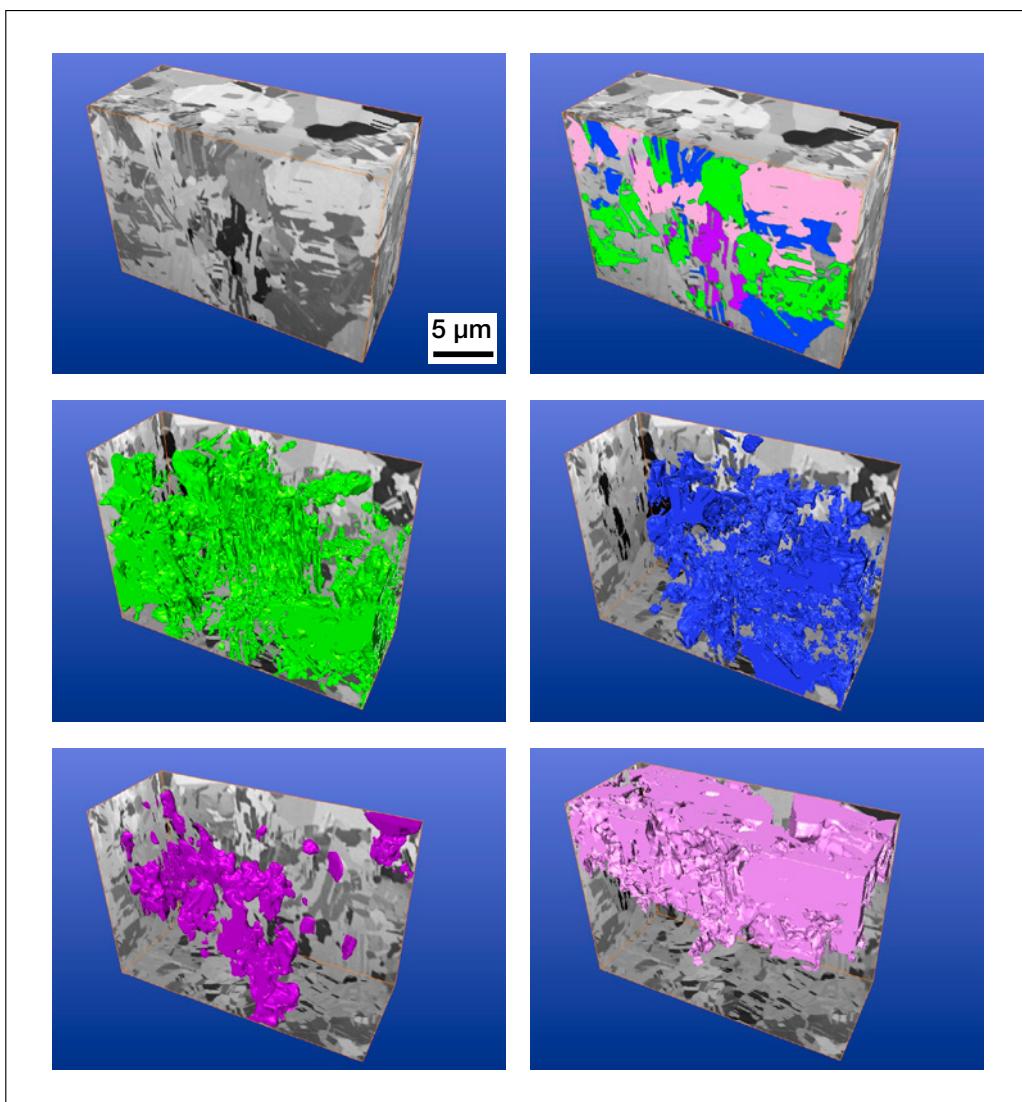


図4 プリント基板銅箔配線部連続スライスの三次元再構成

4. まとめ

今回は、シングルビーム FIB 装置での三次元解析を容易にする自動 Cut&Seeについて解説した。ますます高精度かつ高効率な解析技術が求められる中、本装置の基本性能は勿論、プログラム加工や自動加工とのコンビネーションが重要な役割を担うことができる。

参考文献

- 1)黒田 靖他, 日本顕微鏡学会第71回学術講演会予稿集 (2015).
- 2)西川 翔太他, 第32回LSIテスティングシンポジウム予稿集 (2012).
- 3)原 徹他, SI NEWS, Vol.57 No.2 (2014).

著者所属

*¹黒田 靖
(株)日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学システム設計開発本部 アプリケーション開発部

*²大石 喜久
(株)日立ハイテクマニファクチャ&サービス サービス本部ラボ技術センター

*³中谷 郁子, 西川 翔太
(株)日立ハイテクサイエンス 小山事業所 技術本部BT技術部BT応用技術課

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。<https://members.hht-net.com/sinavi/>

HFS-4水素化物発生装置と紫外線照射装置の紹介

Introduction of HFS-4 hydride formation system and UV irradiation system

山本 和子^{*1}

1. はじめに

水素化物発生付属装置はフレーム原子吸光度計に接続し、水溶液試料中のひ素(As)、セレン(Se)、アンチモン(Sb)などを高感度に測定する装置である。環境水や排水、食品などに存在するAs、Se、Sbの分析に広く用いられている。

今回開発したHFS-4水素化物発生付属装置(図1)は、従来機HFS-3の特長「フレームゼーマンを利用し、ベースラインがドリフトせず、安定性の高い測定が可能」という基本性能を踏襲した。加えて試料及び試薬使用量の大幅な低減を実現し、感度と分析スループットの向上を図った新しい水素化物発生付属装置である。さらに新技術である4連ペリスタリックポンプを搭載している。これによりAs分析時に添加するヨウ化カリウムなどの予備還元剤を自動添加することも可能となったので紹介する。

また、HFS-4と合わせて用いる紫外線照射装置の原理とアプリケーションについても述べる。



図1 HFS-4 水素化物発生付属装置の外観

2. 測定原理

水素化物発生-原子吸光法は、試料溶液中のAs、Se、Sbなどと水素化ほう素ナトリウム(NaBH_4)、塩酸が反応し、ガス状の水素化物を生成させる。これを、アルゴンガスを用いて加熱石英セルに導入し原子化する。水素化物発生法は対象元素が限られるが、高感度で測定することができる。

水素化物発生法は、対象元素の化学形態により水素化物の発生効率が異なるため注意が必要である。無機Asでは3価と5価が存在する。5価は3価に比べ AsH_3 の発生が低いため、あらかじめ試料にヨウ化カリウムを添加して5価を3価に還元する必要がある。

なお、食品試料などにおいて多くのAsは有機Asとして存在している。有機Asの大部分は水素化物を生成しないため、有機Asを無機Asに分解する必要がある。

3. 製品の特長

3-1 HFS-4 の流路

HFS-4 では試料、塩酸、 NaBH_4 を混合する 3 液混合流路と、As 分析用にヨウ化カリウムをポンプ混合する 4 液混合流路がある。図 2 に HFS-4 の流路を示す。4 液混合流路では予備還元試薬がポンプにより自動添加され、As 5 値から As 3 値の還元が行なわれるため、試料調製の手間を省くことができる。

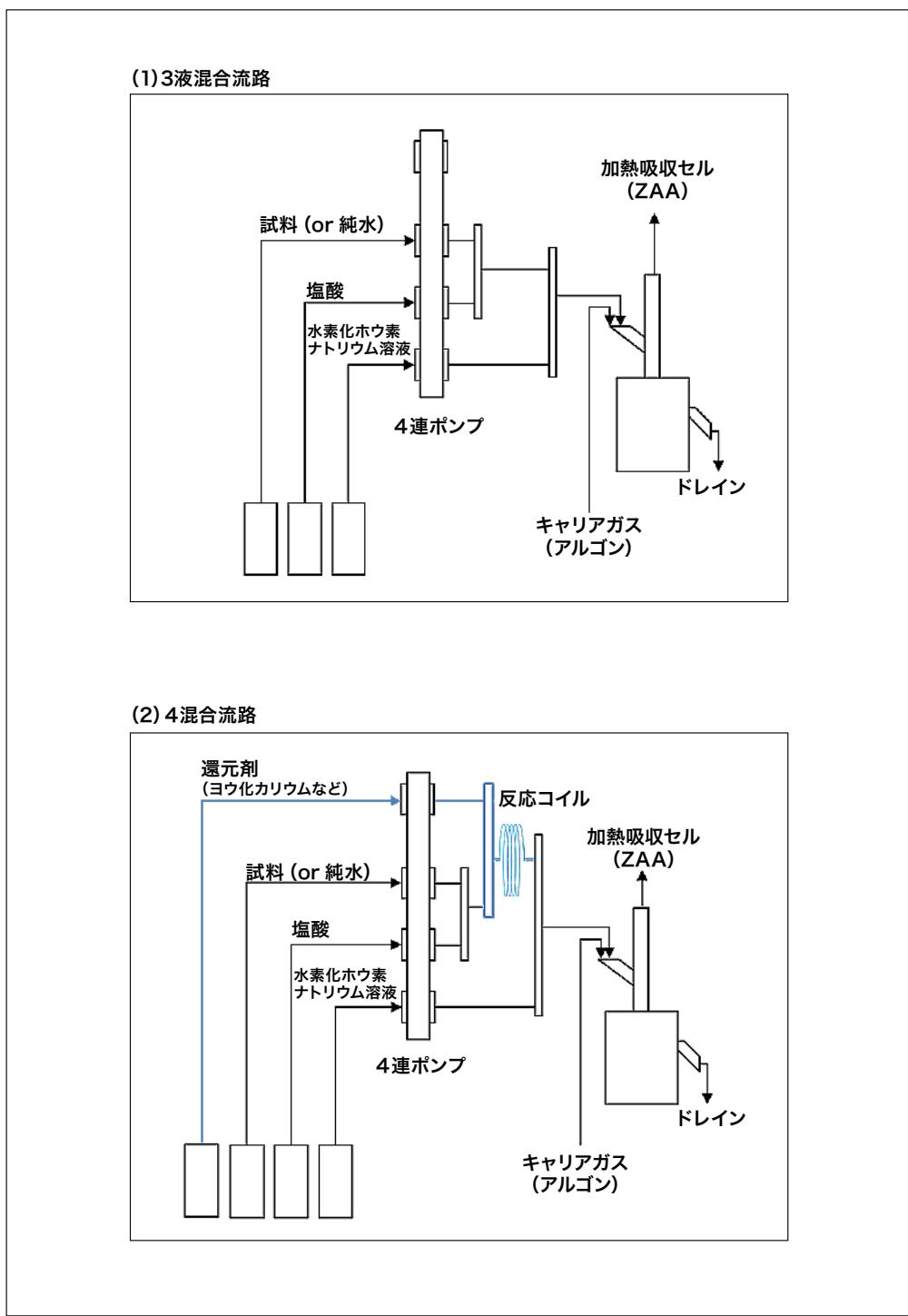


図 2 HFS-4 の流路図

3-2 フレームゼーマンによる安定性

オートサンプラ SSC-230 と HFS-4 を接続し、As の連続測定を行なった。As 濃度 0, 1, 5, 10 µg/L にて検量線を作成し、As 5 µg/L を 50 回連続測定した。試料測定中はオートゼロ、検量線のリスロープは行なっていない。図 3 に 50 回連続測定の原子吸収信号、表 1 に測定条件、表 2 に測定結果を示す。As 5 µg/L の 50 回連続測定の結果は、平均値 5.02 µg/L, RSD 1.22% と安定で正確な定量値が得られている。

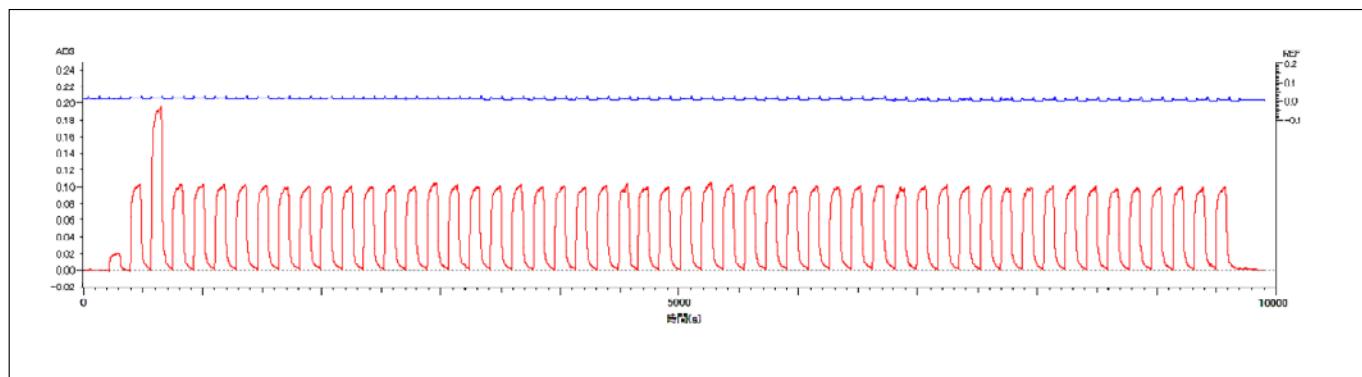


図 3 As の原子吸収信号

表 1 As の測定条件

Element	As	Atomizer	STD Burner	Meas. Mode	Working Curve
Instrument	ZA3000	Flame	Air-C2H2	Signal Mode	BKG Correction
Atomization	Flame/ Auto-sampler	Fuel (C2H2)	1.2 L/min	Curve Order	Linear
Wavelength	193.7 nm	Oxidant (Air)	160 kPa	Calculation	Integration
Lamp Current	12.0 mA		15.0 L/min	Delay Time	70.0 sec
Slit Width	1.3 nm	Burner Height	7.5 mm	Calculation Time	5.0 sec

表 2 As 5 µg/L の測定結果

	濃度	吸光度
平均値	5.02	0.0980
SD	0.06	0.0012
RSD	1.22%	1.23%

4. アプリケーション

4-1 河川水標準物質中 Se の測定

セレンの測定では JIS K 0102 に記載があるように、ヨウ化カリウムを加えないため、試料、塩酸、水素化ホウ素ナトリウムの3液混合流路を用い測定した。河川水標準物質中 Se の測定例を示す。図 4 に Se 原子吸収信号、図 5 に検量線、表 3 に測定条件、表 4 に測定結果を示す。測定値は認証値の範囲に入る結果を得た。

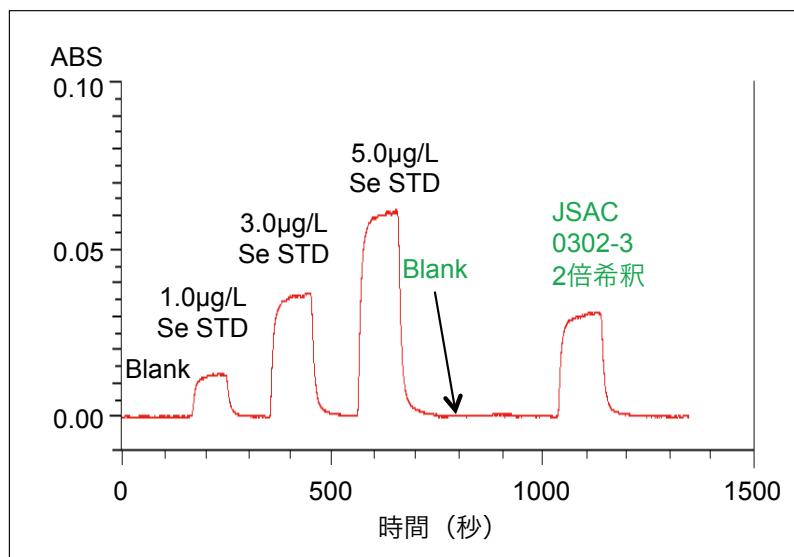


図 4 Se の原子吸収信号

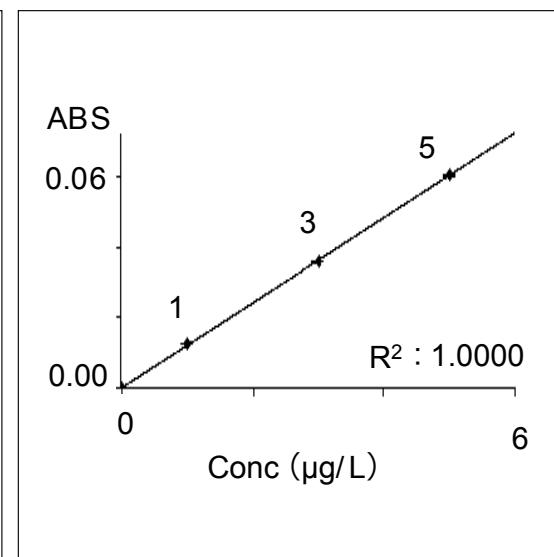


図 5 Se の検量線

表 3 Se の測定条件

ZA3000 条件			
Element	Se	Atomizer	STD Burner
Instrument	ZA3000	Flame	Air-C2H2
Atomization	Flame	Fuel (C2H2)	1.0 L/min
Wavelength	196.0 nm	Oxidant (Air)	160 kPa
Lamp Current	12.5 mA		15.0 L/min
Slit Width	1.3 nm	Burner Height	7.5 mm
HFS-4 試薬		試料調製	
Reagent	Flow Rate	Sample	10 mL
1mol/L HCl	1 mL/min	HCl	4 mL
1% NaBH ₄	1 mL/min	Total	20 mL

表 4 河川水標準試料中の Se の測定結果

試料名	測定結果 (µg/L)	認証値 (µg/L)
JSAC 0302-3	5.11	5.2±0.1

測定結果は原液濃度に換算した値です

HFS-4 を用いた河川水標準物質中 As の測定例 (AA150004), Sb の測定例 (AA150005) は S.I.navi のアプリケーションのページに掲載されているのでご覧いただきたい。

5. 紫外線照射装置

海藻や魚介類などの海産物には As が含有しているものがある。海産物中の As は主に有機態の As 化合物として存在している。水素化物発生法で As を分析する場合、多くの有機 As は水素化物を生成しないため、有機 As を無機 As に分解する必要がある。有機 As の分解方法としては酸を用いた湿式分解法や電気炉で加熱する乾式分解法があるが、いずれも 400°C 以上の高温に加熱しなければならなかった。しかし、有機 As に紫外線を照射することで加熱することなく、有機 As を無機 As に分解できる。図 6 に紫外線照射装置の外観を示す。



図 6 紫外線照射装置 外観

5-1 紫外線分解の原理

低圧水銀ランプは主として 185 nm と 254 nm の紫外線を放射する。これらの紫外線の作用でオゾンやヒドロキシラジカルを生成し、有機物の化学結合を切断することができる。

185 nm の紫外線が透過する合成石英製のセルに入った試料液に紫外線が照射されると、試料に含まれる有機 As を無機 As に分解することができる。

従来は、有機 As を含む試料は酸を添加して 400°C 以上で加熱することで無機 As に分解しているが、紫外線照射装置を用いることで、試料中の有機 As を加熱することなく無機 As に分解できる。例えば、水素化物を発生しないアルセノベタインも、紫外線照射を行うことで無機 As に分解され、水素化物発生法で検出できるようになる。

5-2 タラ魚肉粉末中 As の分析

タラに含まれる水溶性 As 化合物の大半はアルセノベタインであるため、水抽出液中 As は水素化物発生法で検出されない。しかし、タラ水抽出液に 10 分間紫外線を照射することで、アルセノベタインは無機 As に分解され、HFS-4 にて測定できるようになる。図 7 にタラ魚肉粉末 (NMIIJ CRM 7402-a) の前処理手順を示す。

図 8 の原子吸収信号に見られるように、タラ魚肉粉末の水抽出液を HFS-4 にて測定すると信号が検出できないが、紫外線照射装置により光分解を行なった試料では As が検出されている。表 5 に示す測定結果のとおり、光分解液の As 濃度は認証値と一致しており、光分解により有機 As (アルセノベタイン) が無機 As に分解されることがわかる。

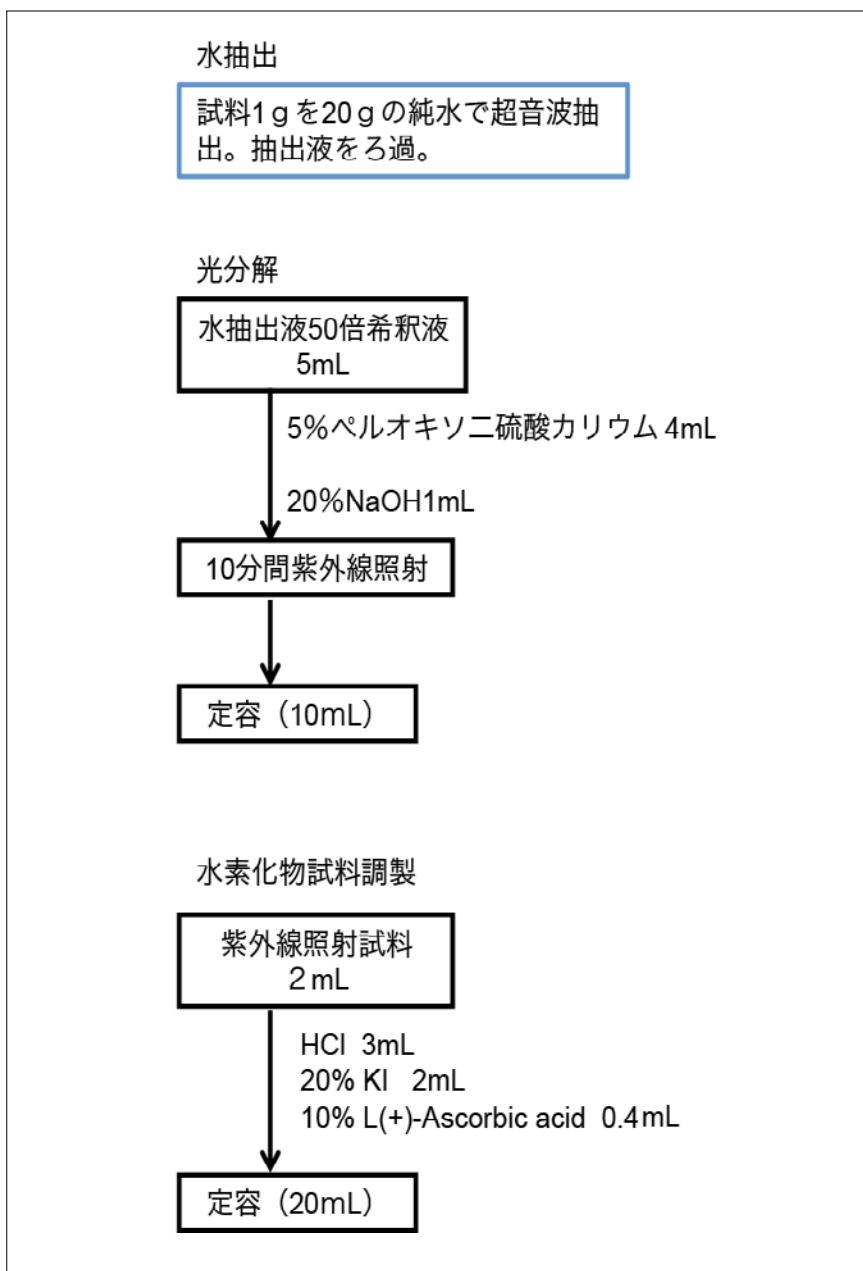


図7 タラ魚肉粉末 (NMIJ CRM 7402-a) の前処理手順

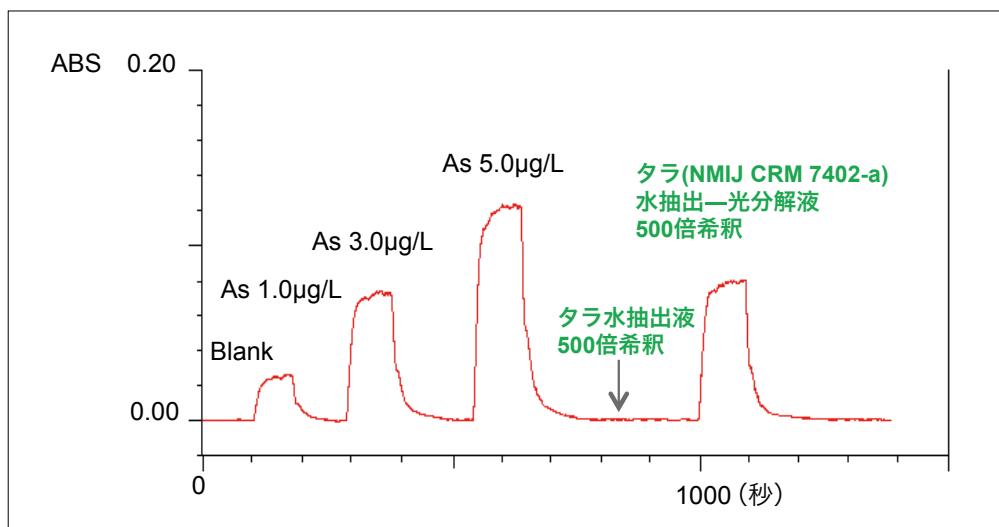


図8 As の原子吸収信号

表5 タラ魚肉粉末 (NMIIJ CRM 7402-a) 中のアルセノベタイン (As) 測定結果 (固体濃度換算値)

試料名	測定結果 (mg/kg)	認証値 (mg/kg)
水抽出液	ND	35.5±1.8 (アルセノベタイン)
水抽出液 光分解液	35.4	

6.まとめ

HFS-4 水素化物発生付属装置は従来機の持つ高い安定性に加え、試薬・試料消費量の大幅な低減を実現した。また、紫外線照射装置は有機 As を簡単に分解できる新しい前処理装置である。環境、食品分野を中心として利用拡大が期待されている。

著者所属

*¹山本 和子
(株)日立ハイテクサイエンス 光学本部光学技術部 光学技術三グループ

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。<https://members.hht-net.com/sinavi/>

CCDマルチ ICP発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS®

ICP-OES Analyzers

浅井 剑^{*1} 添田 直希^{*2}

1. はじめに

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) は試料中に含まれる元素をプラズマ内で励起し、放出される光を測定することで定性、定量分析を行う装置である。

ICP-OES の特長である多元素を同時に分析でき、かつダイナミックレンジも広いことから、研究開発、品質保証、環境など幅広い分野で使用されている。SPECTRO ARCOS は、ハイエンドの多元素同時型（マルチ型）の ICP-OES として、従来機より感度、精度、耐マトリクスなどの性能を向上させ、さらに独自のユニークなプラズマ測光方式を搭載している。



図1 CCD マルチ ICP 発光分光分析装置 SPECTRO ARCOS の外観図

2. ICP発光分光分析装置の役割

ICP 発光分光分析装置は、光源に高周波誘導結合プラズマ (ICP) を用いた発光分光分析法の一つの手法である。分析試料を霧化して ICP に導入し、ICP のエネルギーにより分析試料中の原子を励起、発光させる。放出された発光線は各元素の固有の波長を持つために、波長の値から定性を、発光の強度から定量分析を行うことができる。ICP 発光分光分析装置のプラズマは、一般に温度が 5,000 ~ 8,000 K と高温であるため、ほとんどの元素を励起発光させることが可能である。

ICP 発光分光分析法は以下に示す特長を持つ。

1. 75 元素の測定が可能。
2. 多元素一斉分析が可能。
3. 高感度である（検出下限はほとんどの元素に対して 10 ppb 以下）。
4. 検量線の直線範囲が 5 から 6 衍あり、測定ダイナミックレンジが極めて広い。
5. プラズマの温度が極めて高いことから、共存元素による化学干渉やイオン化干渉が少ない。
6. 安定性が良く、測定値の繰り返し性が良い。

これらの特長から ICP 発光分光分析装置は、有機・無機材料、環境、食品、薬品などの幅広い分野の元素分析ツールとして用いられ、多くの公定法にも採用されている。

ICP 発光分光分析装置は、試料導入部、光源部、分光器、検出器から構成される。分光器、検出器の違いにより、逐次測定のシーケンシャル型と多元素同時測定のマルチ型に分類される。シーケンシャル型はマルチ型に比べ 2 ~ 3 倍の分解能を有しており、材料分析などの分野に多く用いられている。一方、マルチ型は、測定元素数にかかわらず一定の時間で測定できるため、環境、材料、石油化学などの分野で多く使用されている。

3. SPECTRO ARCOS の特長

3-1 パッセンルング分光器

パッセンルング方式は、多元素同時測定のための分光方式として、最も古くから用いられている分光方式である。この方式は、1 次光のみを利用し、多数のミラーを使用しない単純な構造で、最も明るい分光器の一つとして知られている。従来は、回折格子により分光した波長が結像するローランド円上に光電子増倍管を並べて測定していたが、本装置は CCD を敷き詰めることで全波長波長領域 (130 nm ~ 770 nm) の同時測定を可能にした(図2)。この方式を用いることで、検出器が横一列に並び、一般的に用いられる面検出の半導体検出器より広い面積を使用することが可能であるため、広範囲のスペクトル情報を得ることができる。また 1 次光のみを使用するため、多くのマルチ型で使用されているエシェル分光器の複雑な次数分離の概念も存在せず、広い波長範囲において高い分解能を得ることができる。

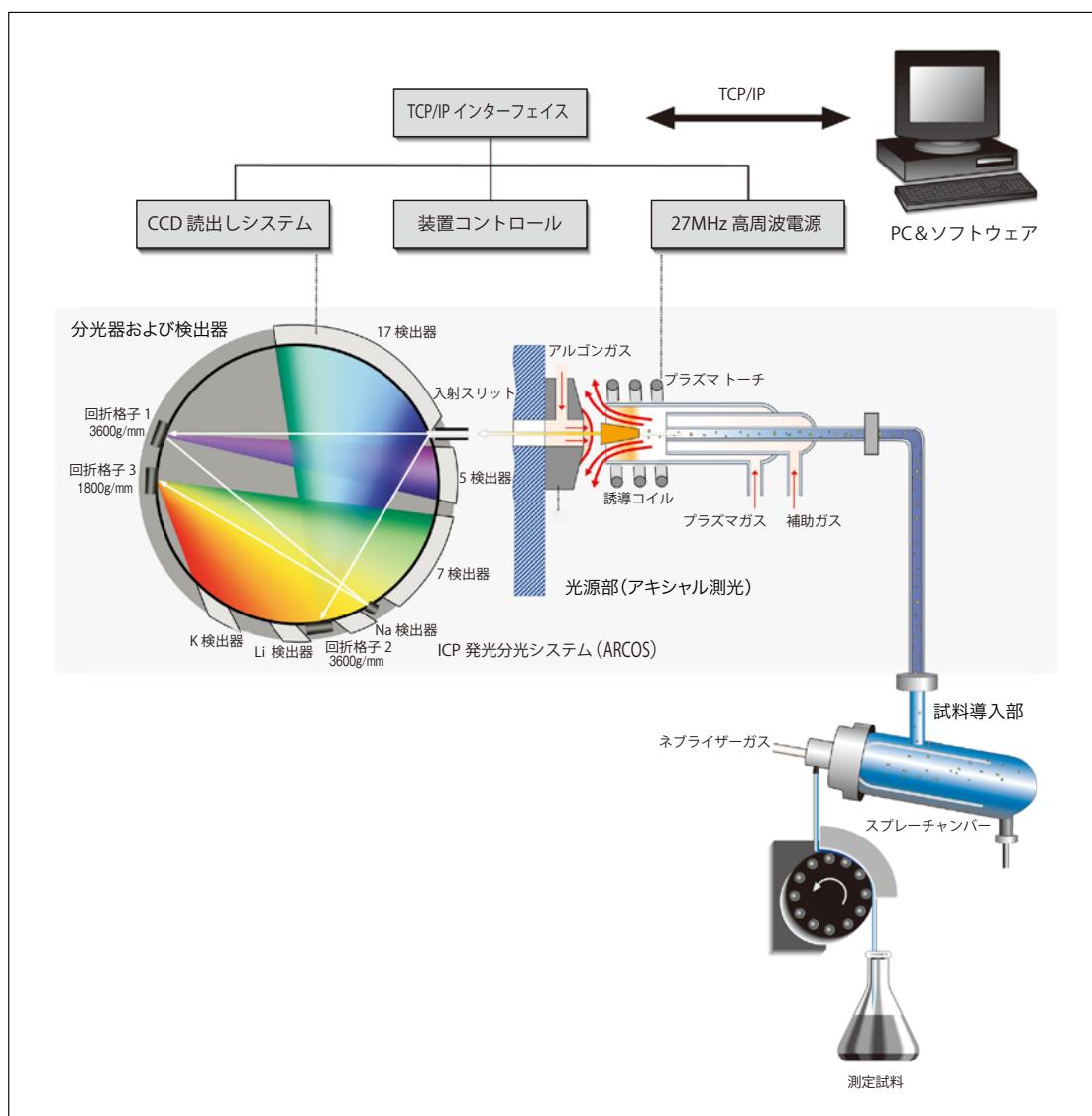


図2 SPECTRO ARCOS の構成概念図

エシェル分光器は、エシェル回折格子とプリズムなどを組み合わせて 2 次元に光を分散し、面の半導体検出器により検出を行う。次数分離により分解能を向上でき、比較的短い焦点距離で構成されるため、装置の小型化が可能となる。一方、複雑な光学系を介するため、強度が比較的低く暗い分光器となる。そのため、次項で解説するアキシャル測光と組み合わせて使用されることが多い。

3-2 マルチ測光方式

ICP-OES の測光方式は一般に、ラジアル測光、アキシャル測光、デュアル測光の 3 種類に分類される。ラジアル測光はプラズマの側面から観測する方法で、ICP-OES の開発当初から使用されている測光方式である。この方式は、プラズマ内の発光現象の一部分を観測するため干渉を受けにくく、耐マトリックス性が高い。一方、プラズマを真上から観測するアキシャル測光は、低濃度化する測定に対応するために 1990 年代に開発された測光方式である。この方式はプラズマの端から端まで観測できることから、得られる強度が高く、ラジアル測光の 5 ~ 10 倍以上の感度向上が期待できる。しかし、干渉を強く受けるなどのデメリットがあり、この欠点を解決する一つの方法としてデュアル測光が開発された。これはアキシャルまたはラジアル測光を主とし、ペリスコープを用いてもう一方に測光方式を可能にしている。ペリスコープを用いるとその測光方式の光の強度は減感するが、主とする測光方式の不得意な部分を補った測光方式といえる。

SPECTRO ARCOS のマルチ測光は、ワークコイルを回転させることでアキシャル専用機とラジアル専用機を切り替え、1 台で両方の完全な測光方式を実現している。これにより、それぞれの測光方式の特長を活かし、高精度分析や有機溶媒の測定はラジアル測光を用いて行い、微量分析が必要な場合はアキシャル測光に切り替えての測定が可能となった。

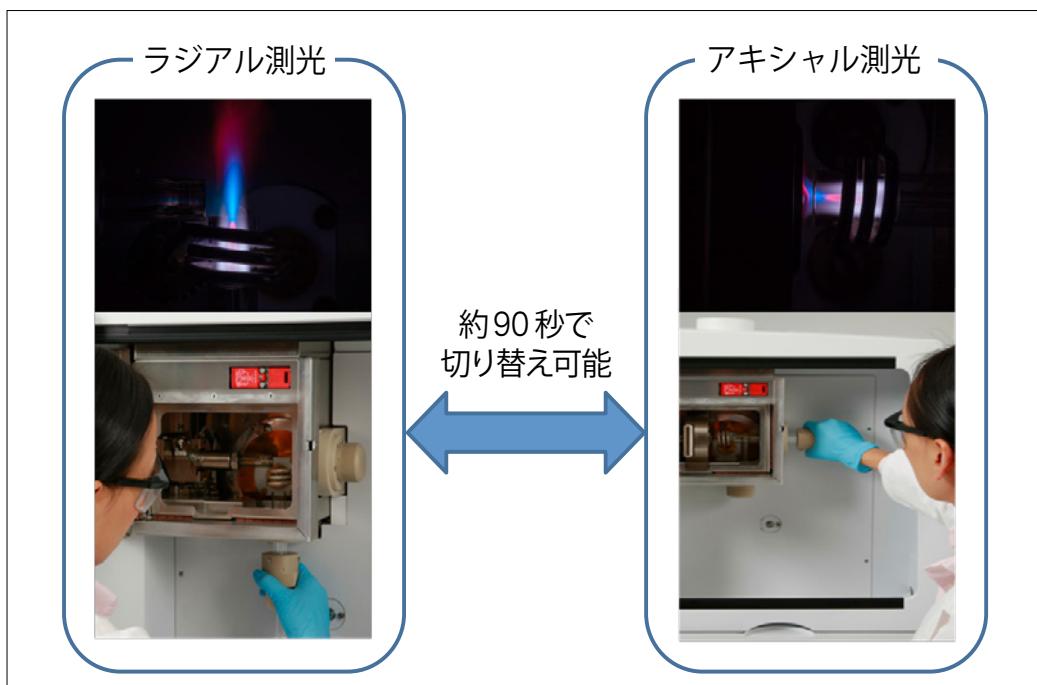


図 3 SPECTRO ARCOS のアキシャル測光とラジアル測光の切り替え

4. アプリケーション例 貴金属の主成分および不純物測定

貴金属の分析は主成分の誤差が性能や利益につながるため、より精度の高い分析が求められる。また不純物も性能に関係するため低濃度での管理が求められている。主成分分析に対しては高精度分析に適しているラジアル測光で測定した結果を表 1 に、不純物に対しては感度の高いアキシャル測光で測定したプロファイルを図 4 に示す。

表 1 ラジアル測光による主成分分析結果

濃度単位 : mg/l

元素	Pt
波長 (nm)	214.423
1 回目	100.87
2 回目	100.88
3 回目	100.73
4 回目	100.89
5 回目	100.76
平均値	100.83
標準偏差	0.0749
%RSD	0.0743

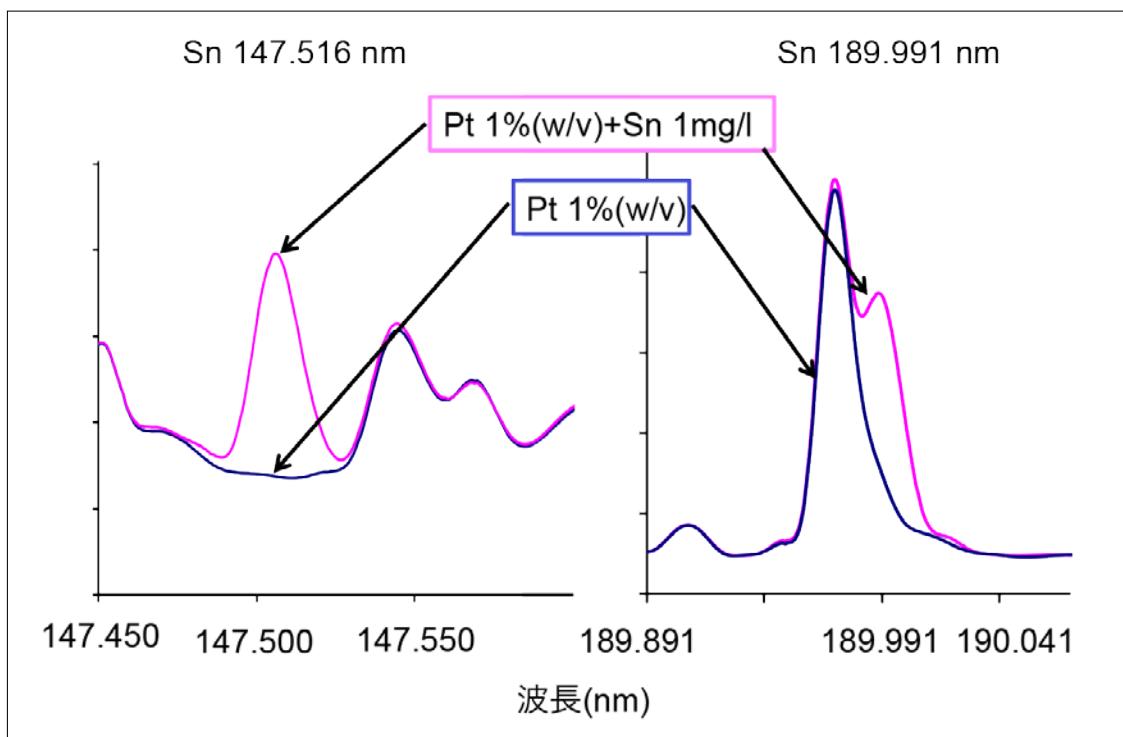


図4 Pt1% (w/v) 溶液中の Sn のプロファイル (左:Sn 147.516 nm, 右:189.991 nm)

ラジアル測光で測定した主成分の Pt は相対標準偏差 (% RSD) が 0.1% 以下と高い繰り返し性であることがわかる。図 4 で示すように Pt 中の Sn を測定するにあたり、147.516 nm を使用して測定した。これは Sn の第一波長 (189.991 nm) が Pt の干渉を受けるためである。SPECTRO ARCOS は 130 nm からの測定が可能な装置である。200 nm 以下の真空紫外 (VUV) 領域の波長を活用することで、他のマルチ ICP-OES では得られない拡張性を有する。塩素、臭素といったハロゲン元素を始め、多くの元素が VUV 領域に高感度な波長を持っている。今回の例のように、従来の波長では、マトリックスの干渉を受けて十分な感度が得られない元素も、VUV 領域の波長を利用して測定可能になるケースが多く、ICP-OES の適用範囲の拡大に期待されている。

5. おわりに

SPECTRO ARCOS は測定したいアプリケーションにあわせて測光方式を切り替えることのできるユニークな装置である。また、マルチ ICP-OES の中でも高い分解能、感度、耐マトリックス性を活かし、これまでの困難な分析を解決できるトップグレードの装置としてさまざまな分野での活躍が期待できる。

* ARCOS は、SPECTRO Analytical Instruments 社の日本およびその他の国における登録商標です。

著者所属

*¹浅井 剑
(株)日立ハイテクサイエンス 営業本部 東日本営業部 分析営業二課

*²添田 直希
(株)日立ハイテクサイエンス 営業本部 分析応用技術部

コロナ吸光グレーティングマイクロプレートリーダ SH-1300Lab

Corona SH-1300Lab grating microplate reader

相澤 若菜^{*1}

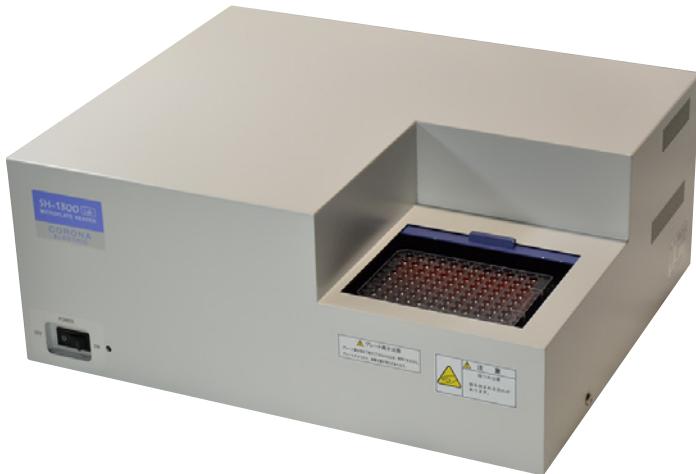
1. はじめに

ご好評の SH-1000 シリーズの新モデル「SH-1300Lab」を平成 27 年 4 月に発売しました。基本機能はそのままに、さらに新機能を搭載して、お客様に納得頂ける価格でグレーティング吸光度リーダを提供いたします。

近年マイクロプレートリーダは、薬品の基礎研究用、臨床検査用、食品・衛生検査用などの検査用等、幅広く利用されています。SH-1300Lab は自由に波長設定ができるだけでなく、スペクトル測定も可能ですので各種測定に対応し、応用分野が広がります。現在、干渉フィルタ方式吸光度リーダを使用しているお客様、またはこれから購入を検討されているお客様にお勧めです。

2. 製品仕様

- ・測定機能
吸光度測定(最大 4 波長) / 吸光スペクトル測定
- ・分光方法
グレーティングモノクロメータ方式
- ・測定波長範囲 / 波長分解能
400 ~ 750 nm/1 nm 刻みに波長設定可能
- ・測定方式
エンドポイントなど他 5 種類
- ・測定範囲
-0.5 ~ 4.0 OD
- ・測定時間
10 秒(96 ウェルプレート)
・スペクトルスキャンスピード
4.5 秒(400 ~ 750 nm/1 nm 刻み)
- ・対応プレート
96,384 ウェル(プレート高さ 17.5 mm 未満)
主要メーカプレート寸法が PC 用データ処理ソフトへ登録済み(追加可能)



3. 特長

●グレーティングモノクロメータ方式のメリット

- ・自由な波長選択

フィルタの追加・交換作業が不要で、自由な波長選択とスペクトル測定が行えます。

- ・メンテナンス負担の軽減

フィルタレス化により、フィルタ型機種^{*1}と比較して、消耗品のランニングコストを大幅に削減できます。

(*1 コロナ吸光マイクロプレートリーダ MTP-310 シリーズ)

●新機能の追加

新たに「高速モード」を搭載し、測定時間最短 10 秒 (96 ウェルプレート) を実現しました。

●基本性能の向上

- ・スペクトル測定時間の短縮化

装置の改良により、SH-1300Lab は従来機より安定した測定が可能となり、スペクトル測定時間が短縮化しました。

従来機 約 4 分 → SH-1300Lab 約 2 分 (96 ウェル, 100 nm, 1 nm ステップ)

- ・測定範囲の拡大

装置の安定化により、SH-1300Lab では従来機より測定範囲が拡大しました。

従来機 -0.5 ~ 3.5 Abs → SH-1300Lab -0.5 ~ 4.0 Abs (直線性 2.5 Abs (492 nm))

4. アプリケーションデータ

タンパク質定量法ではさまざまな方法が開発されていまが、それぞれに長所と短所があり、同一サンプルでも手法により測定結果に差が見られことがあります。SH-1300Lab では可視域をカバーしていますので、BCA 法, Biuret 法, Bradford 法, Lowry 法の測定が可能です。あらかじめ測定プロトコルが登録されていますので、すぐに測定を開始できます。マイクロプレートを用いたタンパク質定量には SH-1300Lab をご活用ください。

登録プロトコル名	測定方法	測定法	波長
タンパク質定量 BCA 法	吸光度	エンドポイント	562 nm
タンパク質定量 Biuret 法	吸光度	エンドポイント	546 nm
タンパク質定量 Bradford 法	吸光度	エンドポイント	595 nm
タンパク質定量 Lowry 法	吸光度	エンドポイント	750 nm

Bradford, Lowry 法の測定操作手順

測定用試料の準備

測定に使用する各試料を準備します。

プレートへ分注

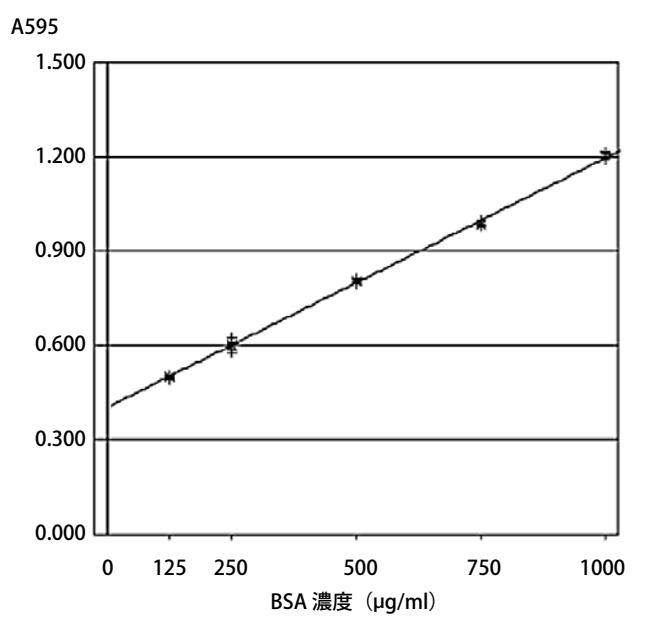
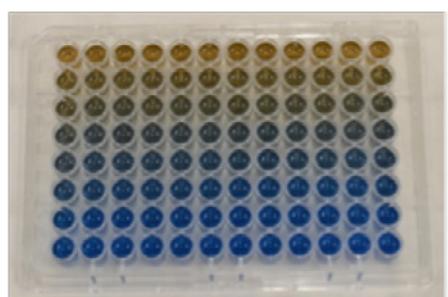
試料をマイクロプレートに分注します。(スタンダードタンパク質, 未知サンプル, 反応液等) ミキサーなどを使用し, よく攪拌します。

インキュベート

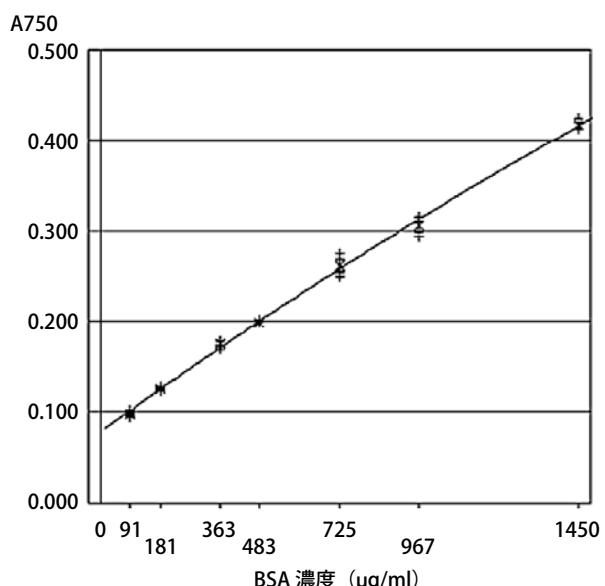
所定の時間, 室温にてプレートをインキュベーションします。

測定

Bradford法では595 nm, Lowry法では750 nmにて吸光度を測定します。“SF6”により検量線を作成し, 未知サンプルのタンパク質濃度を決定します。



タンパク質定量 Bradford 法 検量線
(BSA 標準タンパク質)



タンパク質定量 Lowry 法 検量線
(BSA 標準タンパク質)

5. おわりに

コロナ電気は、国内唯一のマイクロプレートリーダーのメーカーとして、ユーザーニーズを積極的に取り入れ、最高水準の機能を数多く搭載したグレーティングマイクロプレートリーダー「SH-1300Lab」は、ご使用いただくお客様にご満足いただける製品であると確信しております。

著者所属

*¹ 相澤 若菜

コロナ電気(株) R&D 部 設計グループ

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。 <https://members.hht-net.com/sinavi/>

二次イオン質量分析法 — TOF-SIMS法の紹介—

Secondary Ion Mass Spectrometry -Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry-

石川 修司^{*1}

1. はじめに

SIMS(二次イオン質量分析)の始まりは1960年代後半頃からである。原理的には、イオンビームを固体試料に照射して、表面から発生する二次イオンを質量分析するものであるが、質量分析計の方式により、扇型の電場と磁場を組み合わせたセクタータイプのSIMS、四重極型質量分析計を使用したQ-ポールSIMS、飛行時間型質量分析計を使用したTOF(Time of Flight) SIMSがある。また、測定のモードとして照射イオンの線量により、試料表面を掘り進みながら測定するダイナミックSIMS(D-SIMS)、最表面の情報を非破壊に近い状態で測定するスタティックSIMS(S-SIMS)がある¹⁾。一般的にはセクタータイプ、Q-ポールはD-SIMSとして使用され、TOF-SIMSはS-SIMSとして使用されている。

イオン照射量が少ないTOF-SIMSは、絶縁物の測定が容易であり、比較的低ダメージの測定が可能である。D-SIMSと違い、有機化合物の化学構造をかなり保ったままイオン化できるので、有機化合物の同定が容易であるという特長を持つ。また、最近はクラスタイオンソースの実用化により、m/zが数百以上の高いマスフラグメントの検出が容易になった。さらに、低ダメージでスペッタリングが行える、ガスクラスターイオン銃(GCIB)などの採用により、微量成分、有機物質に対して極表面分析及び深さ方向分析においてもますます有力な手段になってきている。

2. 測定原理と装置の構造

TOF-SIMSは、大きく分けると一次イオン源、超高真空中試料チャンバー、飛行時間型質量分析計から構成される。装置の概観とその構造の一例(ION-TOF社TOF.SIMS5、以下の説明に使用する数値、構造はこの装置に基づく)をそれぞれ図1、図2に示す。

一次イオン源には、液体金属イオン銃(LMIC: Liquid Metal Ion Gun)が使用される。イオンソースとしてはGa, In、質量数が高く、クラスタイオンが使用できるAuなどが使用されてきたが、最近ではクラスタイオン発生率の高いBiが主に使用されている。クラスタイオン(Au₍₃₎⁺, Bi₍₃₎⁺など3量体が一般的)の使用により、質量数が数百の領域での二次イオン検出感度が2~3桁向上する。クラスタイオンを使用するイオン銃では、これらのクラスタイオンを質量で選別する機能を有している。一次イオンは、幅0.7 nsec以下、繰り返し周波数が数KHzから50KHzのパルスに成型され、さらに数ミクロン以下にフォーカスされて試料上を走査する。試料から発生した二次イオンは、引き込み電極(Extractor Electrode)に電圧を印加し、飛行時間型質量分析計へと導かれる。図のシステムでは、反射型(リフレクトロン)のフライト(ドリフト)チューブを使用していて、2mの距離を飛行する時間により質量分離を行っている。



図1 TOF-SIMS 装置の一例 (ION-TOF 社 TOF.SIMS5)

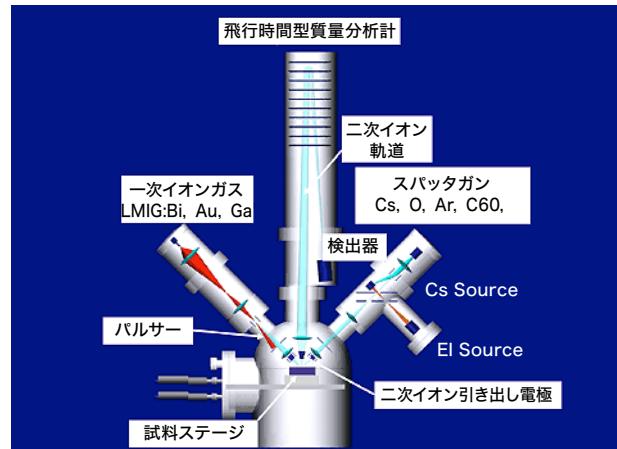


図2 TOF-SIMS の構造の一例
※ ION-TOF 社製 TOF.SIMS5 (※出典元本文末参照)

図3は飛行時間型質量分析計の原理を模式的に示したもので、飛行時間(t)はイオンの質量数(m)の平方根に比例することが分かる。一次イオンパルスが照射され、続いて引き込み電極に電圧が印加され、二次イオンがドリフトチューブを通過して検出器に到達するまでがTOF-SIMSの1サイクルになる。このサイクルの繰り返しにより測定が行われる。

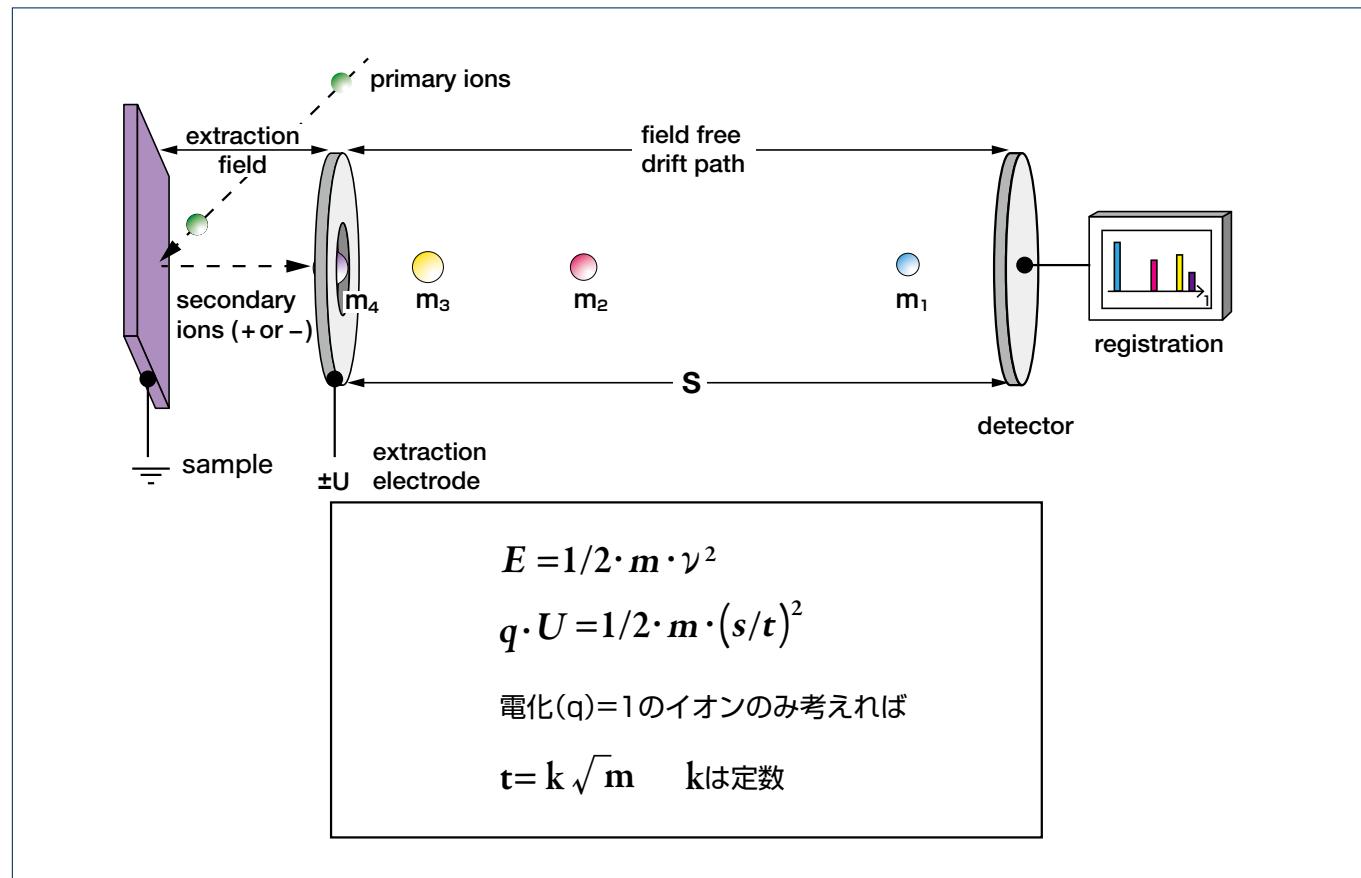


図3 飛行時間型質量分析計の原理

TOF-SIMSでは、通常 $m>10,000$ 以上の検出が可能である。検出器にはマルチチャンネルプレート、シンチレータとフォトマルチプライアを組み合わせたものが使用される。ここでイオンはパルス信号に変化され(電流増幅率: 約 10^8)、到達時間を横軸としたスペクトルとして記録される。検出系の時間分解能は約 50 psec である。

TOF-SIMS装置には、深さ方向の分析を行うための独立したスパッタ専用のイオンガンを装着することができる。これにより、ダイナミック SIMS と同じように、深さプロファイリングの測定が可能になる。図2に主な機器構成を示す。スパッタイオンとしては、主に陰イオン測定を行う場合セシウム(Cs)、陽イオン測定を行う場合には酸素が使用される。深さ方向分析は従来、無機物質に限られていたが、最新の装置ではガスクラスターを利用する GCIB (Gas Cluster Ion Beam) を使用することにより、有機物、高分子試料の深さ方向分析も一般的な分析手法となってきている。

3. 測定とデータ解析

表面測定データの解析には、定性分析を目的としたスペクトル解析と構成物質の面内分布を解析するイメージング解析がある。これらはどちらも生データから再構成できるが、測定時に行なう場合、データの取り込み時間はスペクトル測定のみで1~2分、イメージングを同時作成しながらの場合で数分~十数分である。未知試料の場合は、PositiveとNegative両方のスペクトルを測定する。

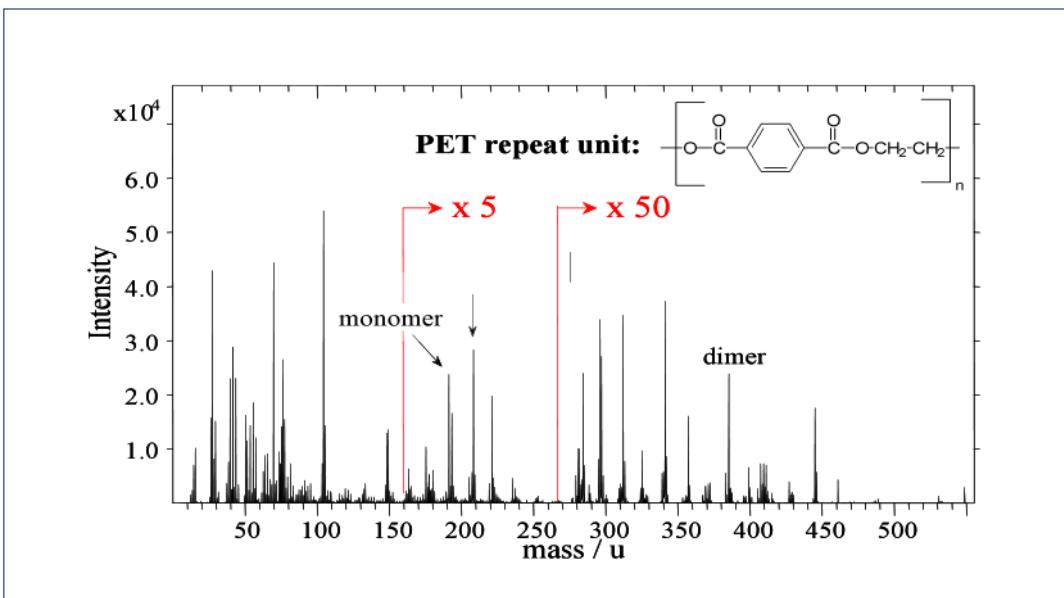


図4 ※スペクトル例 (PET, クリア) (※出典元本文末参照)

測定されたスペクトルデータそのままでは、横軸が時間、縦軸はイオンカウントなので、まず時間軸を質量数に変換するマスキャリブレーションを行う。TOF-SIMS はミリマス測定が可能であり、例えば CHO (29.003u) と C₂H₅ (29.039u) のように同一の整合数質量数(単位質量数)の同じフラグメントの分離、同定が可能である。また、質量精度を高めるためにはキャリブレーションが重要なポイントとなる。

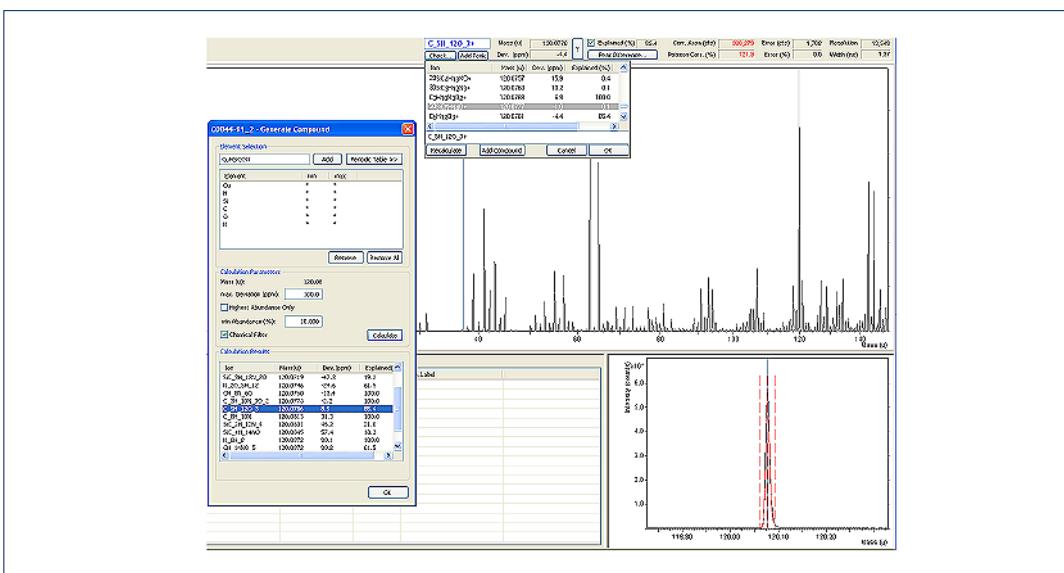


図 5 TOF-SIMS SurfaceLab6 質量スペクトル解析

同位体のピーク確認、有機物の場合には分子構造が分かっていれば、近傍にあるピークとの質量差やフラグメンテーションの妥当性を考慮しながら、ピークの同定を進めてゆくことになる。ソフトウェアには、この検討を支援するツールが用意されている。

イメージ解析を目的とした測定には、ステージを固定して、500 μm 角から10 μm 角程度の視野観察ができるビームラスターと、ステージ動作を組み合わせながら、標準システムでは最大9 cm角の視野を観察するステージラスターの二つの方式がある。

また、イオンビームの設定により、さまざまな測定が可能になる。通常一次イオンビームは高質量分解能 ($M/\Delta M \approx 12,000$) を得るために、パルス圧縮(バンチング)をかけて使用する。このモードでは、収束レンズの色収差によりビーム径は $1\text{--}2 \mu\text{m}$ 程度となり、観察視野範囲は $100 \mu\text{m}$ 程度が下限となる(最新の装置では、ビーム径 $0.6 \mu\text{m}$ 以下に調整が可能となっている)。通常 TOF-SIMS では、空間分解能(ビーム径)と質量分解能はトレードオフの関係になり、空間分解能を優先するモード(図 6 の Burst Alignment)の場合、ビーム径 120 nm 、視野範囲 $20 \mu\text{m}$ 程度の観察が容易に可能になる。

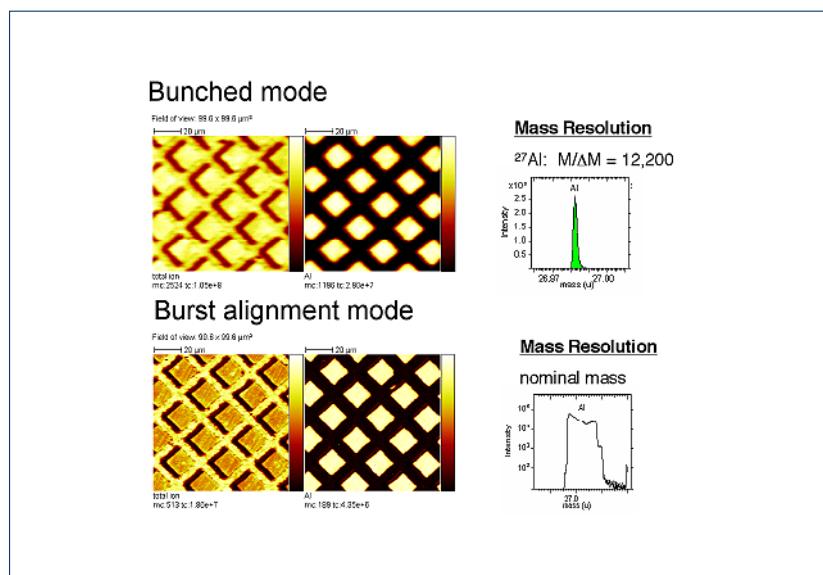


図 6 ※測定モードによる空間分解と質量分解能（※出典元本文末参照）

4. 絶縁物の測定

絶縁物の測定が可能となったことは、TOF-SIMS が近年特に注目されている大きな要因の一つである。一次イオンの照射によって試料から大量の二次電子が発生するためにプラスに帯電するが、TOF-SIMS では低加速（20 eV 以下）の電子銃を試料に照射することにより容易に中和できる。

5. 測定例

5-1 カラーフィルター（表面分析）

図 7 は液晶のカラーフィルターを測定したものである。測定範囲は 50 μm × 50 μm、一次イオンソースに Bi₍₃₎⁺⁺ を使用し、測定時間は 190 秒である。ブルーの染料に対しては質量数 413、グリーンには 641 のピーク強度を使用して右に示すイメージングを得ている。

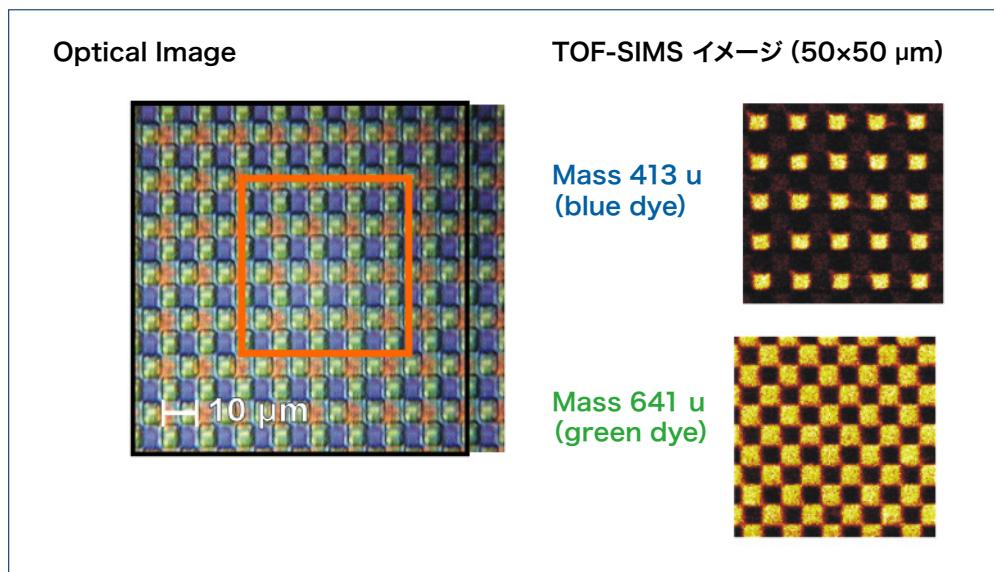


図 7 ※カラーフィルターの分析例（※出典元本文末参照）

5-2 自動車塗装の欠陥解析（表面分析）

図8は自動車塗装膜の欠陥部（浮きが出た部分）の解析例である。左下が正常部分の質量スペクトルでクリアコート材料からの C_xH_y のフラグメントピークのみであるが、左上の欠陥部分の質量スペクトルからは潤滑剤からの C_xF_y のフラグメントが観察された。さらにスペクトルの結果、潤滑剤は搬送ラインの機材のものと同定され、搬送途中に付着したものと判明した。右の画像は潤滑剤とクリアコート、それぞれのイオン強度を三次元表示したものである。

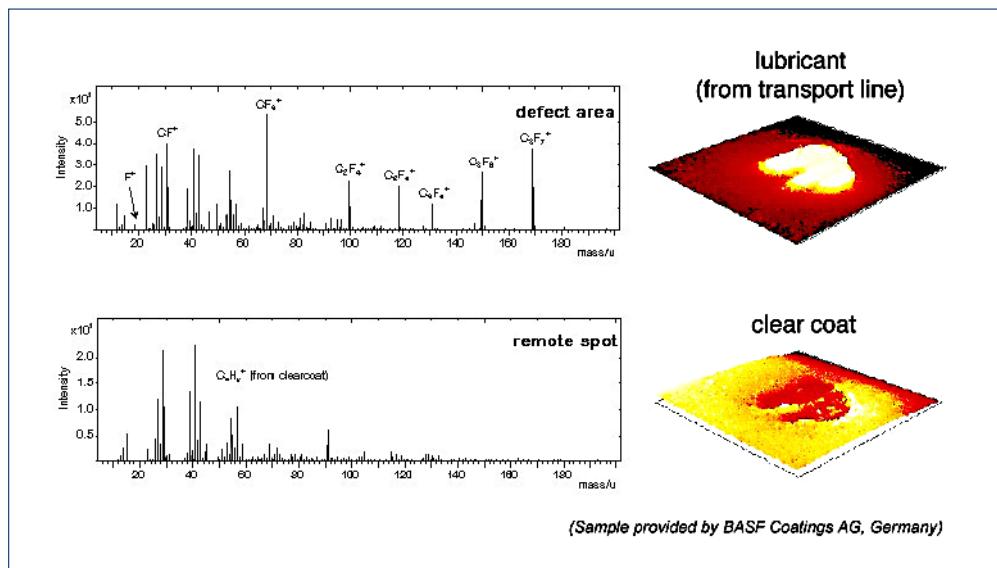


図8 ※自動車の塗装の欠陥解析（※出典元本文末参照）

5-3 有機EL（深さ方向分析）

図9は一般的な有機ELの深さ方向分析を行った例である。従来までのTOF-SIMS分析では、深さ方向へスパッタリングするエネルギーにより有機物情報が破壊され、有機ELを構成する分子情報が得られなかった。測定には斜め切削などの特殊な前処理が必要であったが、GCIBを使用することにより特別な前処理を必要とせず、分析が可能となってきている。なお、GCIBは無機物の深さ方向分析には適さないために、図9のデータはAl電極をグローブボックス内で剥離したのち、トランスマーケットによる雰囲気遮断を実施し、装置内へ導入して測定している。同深さ方向の分析を行うことにより、膜成分、界面情報などを得ることができる。

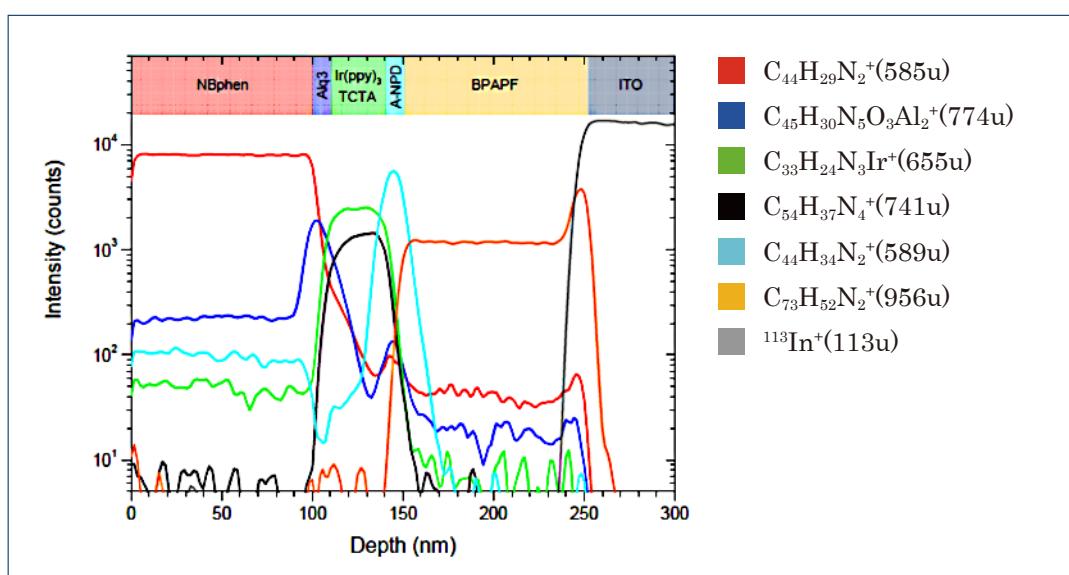


図9 ※有機EL深さ方向分析（※出典元本文末参照）

6. おわりに

TOF-SIMS は、不良解析、製品開発のための分析手段として非常に広い産業分野で使用され始めている。各種製品の素材が金属から高分子、それらの複合材料に広がり、構造も微小化されているため、TOF-SIMS でないと分析が困難な試料も多くなってきている。一方で文頭でも述べたように、装置の普及台数はまだ他の表面分析装置に比べて少なく、その分析手法、応用範囲に関しての情報提供が充分に行なわれているとは言い難い。本稿が読者皆様の分析手法上の問題解決手段として、TOF-SIMS を検討する際の手助けに少しでもなれば幸いである。

本稿の作成において ION-TOF 社 Dr. M.Terhorst より資料、データの提供(図中※)、助言を頂きましたことを感謝致します。

著者所属

*¹石川 修司
(株)日立ハイテクサイエンス BT営業部 BT営業二課

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。<https://members.hht-net.com/sinavi/>

イオンミリング加工-SEM-SPMによる ディスプロシウムフリー熱間加工Nd₂Fe₁₄B 磁石の同一視野ナノ構造・組成・物性観察

山岡 武博 ((株)日立ハイテクサイエンス 応用技術部 東京応用技術二課)

SEMは2次電子像(SE像)や組成起因の反射電子像(BSE像)などの像情報以外にも特性X線分析による元素分布、EBSDによる結晶方位解析など多彩な情報が得られる装置である。加えて、近年の低加速観察性能の向上により電位コントラストなどの物性情報も定性的に得られるようになってきている。一方、SPMは原子レベルの形状計測以外にも、探針の種類や走査方法を工夫して粘弾性や摩擦分布などの力学物性情報や、電流分布、表面電位、磁気分布などさまざまな電磁気物性情報を得ることができる。試料の同一視野でSEMとSPMによる観察を行えば、構造、組成、物性の相互に関係する豊富な情報を得ることが可能になる。すでにイオンミリング、FE-SEM、SPMに共通の霧囲気遮断試料ホルダーが製品化されており、リチウムイオン電池の電極材料のSEM観察やSPMによる電気抵抗分布の観察に用いられている¹⁾。

永久磁石は電気自動車モーターをはじめ需要が増大しており、Dy(ディスプロシウム)を低減または使わない高性能磁石の研究が盛んである。図1はDyフリー熱間加工Nd₂Fe₁₄B磁石の試料片にイオンミリング平面加工を施し、同一視野をSEMと、SPMの一種であるMFM(磁気力顕微鏡)で観察した事例である。イオンミリング平面加工により、個々の微結晶の粒界構造が鮮明に得られた。図1(c)はSE像、BSE像にMFM像(明部はスピニが紙面に対して上向き、暗部は下向き)を透過して重ねた画像である。次世代高性能磁石は結晶構造や磁性の精密な制御が望まれているが、結晶単位で磁化の向きやシングルドメイン/マルチドメインが判別可能で、結晶粒界構造や組成分布と磁気分布の関わりを精密に議論することができた²⁾。このようなSEM-SPM同一視野観察は、永久磁石材料以外にも、さまざまな結晶/粒界制御の先端材料やコンポジット材料、デバイスなどの研究に有効である。

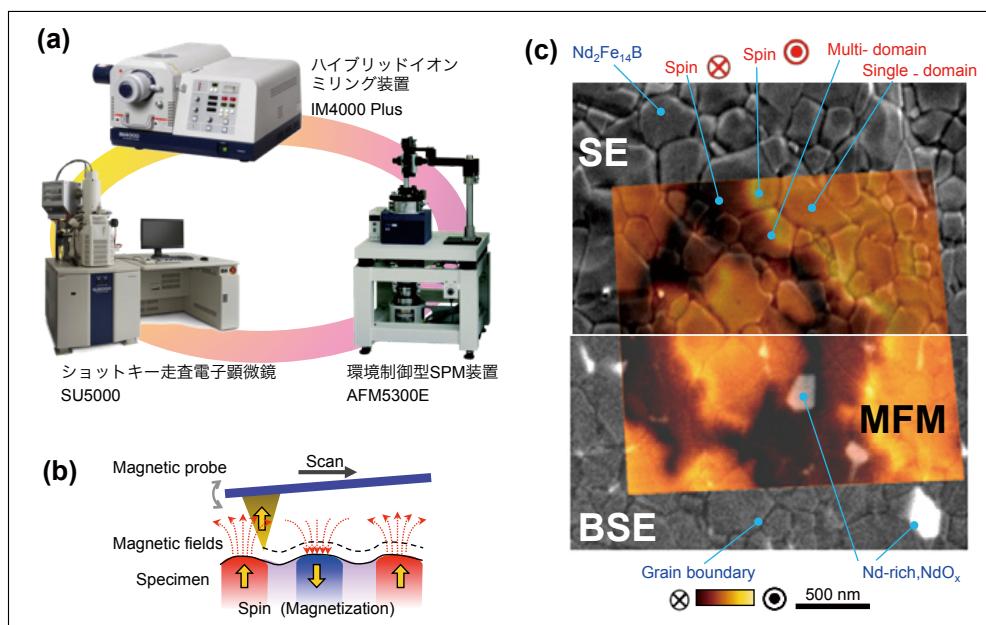


図1 イオンミリング - SEM-SPMによる結晶/粒界の同一視野ナノ構造・組成・物性観察
(a) 今回使用した装置 (b)MFM(磁気力顕微鏡) (c) Dyフリー熱間加工Nd-Fe-B永久磁石への適用例

謝辞 ディスプロシウムフリー熱間加工Nd₂Fe₁₄B磁石は大同特殊鋼株式会社様にご提供いただきました。

- 1) 山岡武博、岩佐真行、蓮村聰、安藤和徳、廣瀬龍介、水口勝利: SPMでナノ表面物性を観る~真空中の磁気物性観察とSEM・ミリング技術連携、第34回ナノテスティングシンポジウム会議録、13-18 (2014).
- 2) 山岡武博、辻川葉奈、安藤和徳、蓮村聰: 热間加工Nd-Fe-B磁石のイオンミリング加工/SEM-MFM観察、電気学会マグネティクス研究会、MAG-15-161, IEEEJapan, 39-43 (2015).

SU8200シリーズにおけるQUANTAX FlatQUAD(EDX)を用いた高感度EDX分析

渡邊 俊哉((株)日立ハイテクノロジーズ アプリケーション開発部 東京ソリューショングループ)

超高分解能電界放出形電子顕微鏡 SU8200 シリーズは、新コールド FE 電子銃を搭載し、低加速電圧の観察と分析を強化した装置です。観察では、減速光学系により照射電圧 10 V からの極表面の測定を可能とし、オプションのフィルタ機能を用いた高コントラスト組成観察や STEM 像の観察も可能となっています。EDX 分析では、Bruker AXS 社の QUANTAX FlatQUAD (以下 FlatQUAD) を組み合せることによって、より高感度での元素分析が可能となっています。

図 1 は SU8200 と FlatQUAD の外観および検出器の位置関係を示したものです。図 1(a) のように、FlatQUAD 検出器は、横方向から挿入する形式となっています。通常の EDX 検出器は、図 1(c) 左側検出器のように、斜めに挿入し、分析部分を斜めから見込む形で X 線を検出します。一方、FlatQUAD は対物レンズと試料の間に検出器を挿入する形式で、試料の直上に検出器を配置し (図 1(c) 右側検出器)，広角度かつ直上方向に放出された X 線を検出することができます。FlatQUAD では、立体角約 1.1 sr での分析が可能となり、短時間で高収量の分析が行えるので、ダメージを受けやすい試料の分析や分析時間の短縮も可能となります。低加速電圧での空間分解能の向上も実現でき、通常の EDX 検出器とも同時取り付けが可能となっています。さらに試料直上への素子設置を活かし、深穴底部の分析にも威力を発揮します。

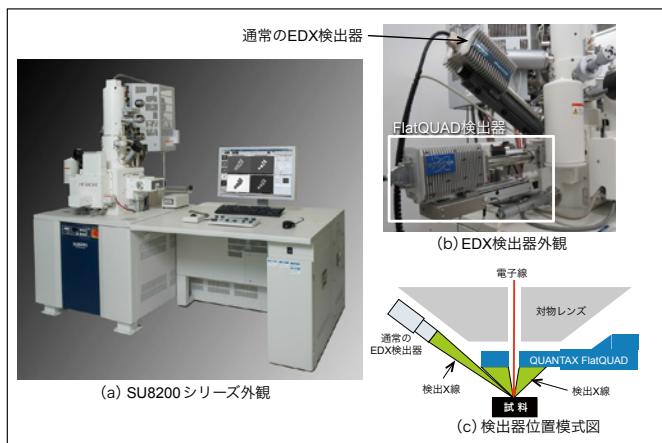


図 1 外観および EDX 位置模式図

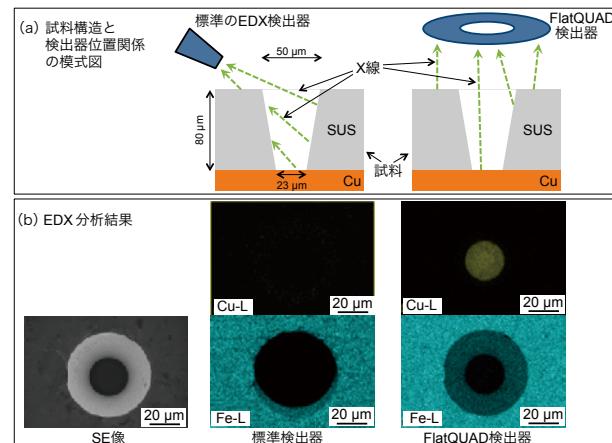


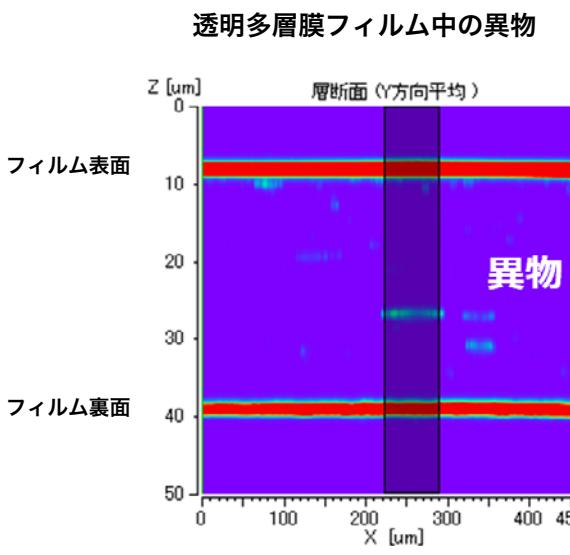
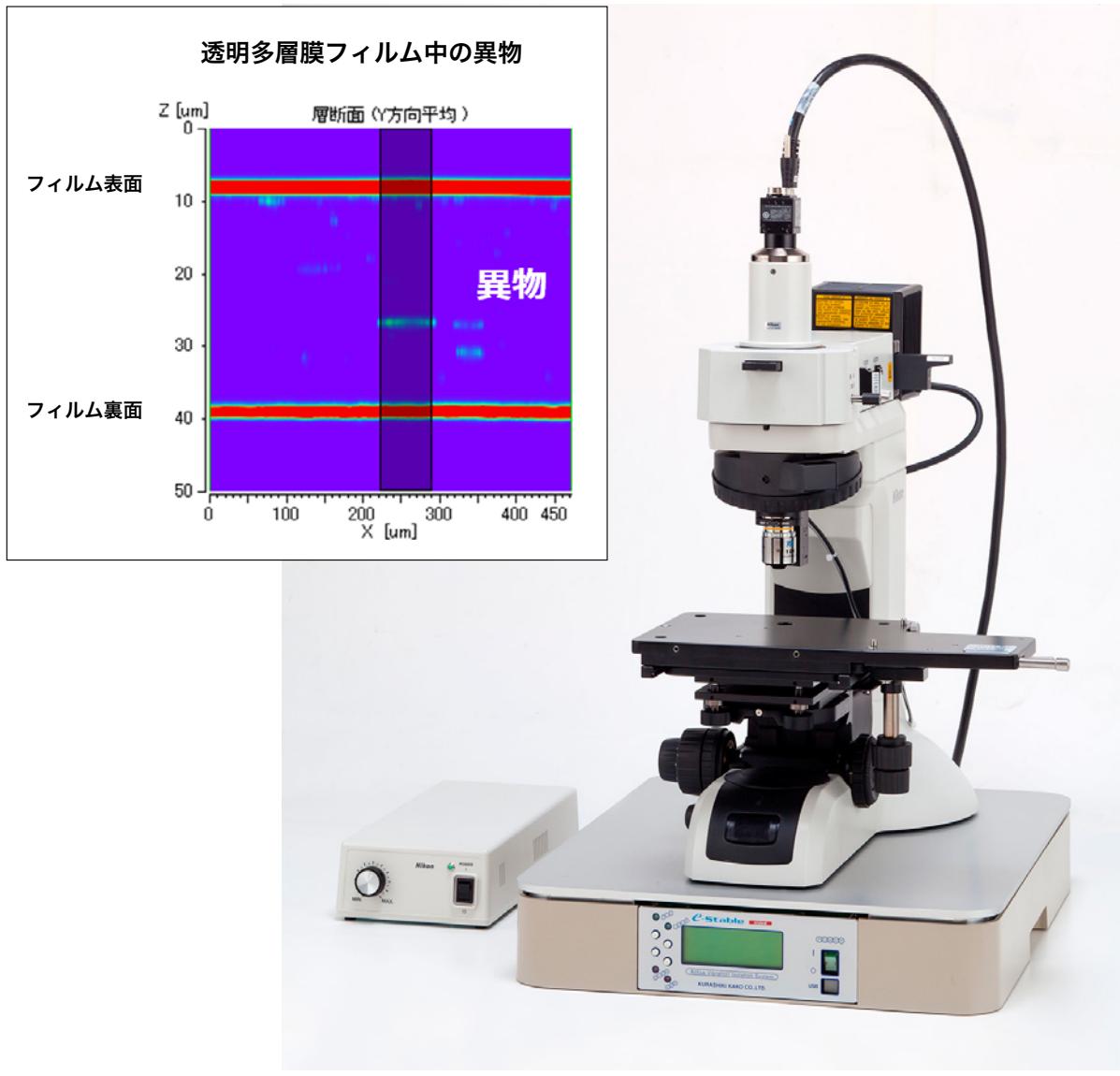
図 2 標準検出器と FlatQUAD 検出器による分析結果比較
加速電圧 : 5 kV 倍率 : 1,300 倍 分析時間 : 5 分

Cu 基板上のステンレス材にテープ加工した試料を通常の検出器と FlatQUAD で分析した例を図 2 に示します。加速電圧 5 kV、倍率 1,300 倍、分析時間 5 分で分析しました。通常の検出器では、底部の Cu およびテープ部の Fe が検出されていません。これは、模式図に示すように、側壁が底部やテープ部から発生する X 線の障害物となり検出されないためです。一方、FlatQUAD による分析では、SUS 材の Fe がテープ部まで分析できており、穴底の Cu も明瞭に分析できています。これは、試料直上に検出器が存在するため、テープ部や穴底から発生した X 線がそのまま検出されるためです。このように本システムでは、従来では困難であった大きな凹凸や穴底の分析が可能となっています。

SU8200 シリーズと QUANTAX FlatQUAD の組み合わせにより、コールド電界放出形電子銃の性能を活かした高分解能観察と高立体角・高感度 EDX 分析が可能となり、試料形状に依存しない定性分析やマッピングによる組成分布をスループット良く行うことができるようになります。

走査型白色干渉顕微鏡 VS1000シリーズ

走査型白色干渉顕微鏡「VS1000 シリーズ」(4 機種) は、微小粗さ、形状および膜厚の三次元測定を非接触・非破壊で行うことができる表面観察装置である。光干渉方式の採用により広い観察範囲(最大 7.1 mm × 5.3 mm) でも高い Z 分解能(0.01 nm) を有し、三次元(面+高さ)の微小な粗さおよび形状を数秒～10 秒程度で非接触に計測することが可能である。また、透明多層構造フィルムの膜厚測定が可能で、層の界面や内部にある異物、はがれなどの情報も確認できるという特長を持つ。



VS1330 (小型タイプ)

Chromaster®5280オートサンプラ/6310カラムオープン

Chromaster シリーズの新たなオートサンプラとして、ダイレクトインジェクション方式を採用し、耐圧 60 MPa に対応した 5280 オートサンプラを開発しました。

また、ChromasterUltra Rs でラインアップしていた ChromasterUltra Rs 6310 カラムオープンを Chromaster システム向けとして新たに発売しました。

5280オートサンプラの主な特長

(1) ダイレクトインジェクション方式の採用

ダイレクトインジェクション方式によって、微量の試料をロス無く注入することが可能です。5280 オートサンプラは他の Chromaster シリーズと接続し、汎用 LC 装置として使用可能です。

(2) 耐圧 60 MPa

耐圧が 60 MPa であることにより、粒子径 2.0 μm 以下のカラムやコアシェルカラムの使用が可能です。分離性能の向上や分析時間の短縮が実現します。

6310カラムオープンの主な特長

(1) 幅広い温度制御範囲

6310 カラムオープンはペルチェによる温度制御方式を採用しており、室温 -15°C ~ +75°Cまでの幅広い温度制御が可能です。温度設定範囲は 4°C ~ 90°C であり、従来の 5310 カラムオープンでは制御が困難であった 85°C 以上のアプリケーションデータを取得することができます。

(2) 優れた昇温・冷却時間

室温 25°C から 40°C までの昇温時間はわずか 4 分です。加熱・冷却能力を大幅に向上させ、設定温度に達する時間に長時間を要することなく、システムの立上げ時間を短縮します。



Chromaster

図1 Chromasterシステム (6310カラムオープンを含む)

分光蛍光光度計 F-7100

F-7000 形の上位機種として、F-7100 形を発売開始しました。ますます需要の大きくなる LED や太陽電池部材などの工業材料分野、環境分野、食品検査分野、ライフサイエンス分野など広いフィールドでの研究、品質管理や教育などにご利用いただけます。

主な特長

(1) クラス最高レベルの高感度検出系

F-7100 形は、従来機 F-7000 形と比較して、約 1.5 倍の高感度化 (S/N (P-P) : 360 以上, S/N (RMS) : 1,200 以上) を達成しました。

(2) クラス最高レベルのロングライフ光源

光源には長寿命タイプのキセノンランプを搭載、光源寿命（使用限界時間）は、従来機 F-7000 形標準ランプの 500 時間と比較して、5 倍の 2,500 時間を実現しました。

(3) ソフトウェアの機能向上

従来機 F-7000 形にてご好評いただいているソフトウェア FL Solutions に蛍光強度の日差変動や機差を補正する蛍光強度標準化機能、蛍光指紋解析をサポートする 3 次元測定データ一括ファイル出力など、日常の分析の利便性を向上させるソフトウェア機能を新たに搭載しました。



F-7100形分光蛍光光度計の外観

紫外可視近赤外分光光度計 UH4150AD

ご好評いただいております UH4150 形分光光度計の高吸光度測定、超低透過率測定に特化したモデルとして、UH4150AD 形分光光度計を発売開始しました。バンドパスフィルター やカットフィルターなどの光学薄膜の評価や品質管理などにご利用いただけます。

主な特長

- (1) 測光レンジ 8 Abs (紫外・可視域) の超低透過・高吸光度の測定が可能
新規のグレーティング-グレーティング型ダブルモノクロメータの採用により分光器の低迷光化を図り、紫外・可視領域の高測光レンジ化 (8 Abs) を実現しました。
- (2) 平行光束による精度の高い正反射測定が実現可能^{*1}
UH4150AD 形に積分球を搭載することにより、従来機^{*2}と同様に平行光束による測定が可能です。特に平行光束の場合、入射角は試料に対してほぼ一様となり精度の高い正反射測定が可能です。
- (3) UH4150AD 形の試料室は従来機^{*2}の試料室と同一の構造を使用
UH4150AD 形の試料室は大形試料の設置、各種付属装置の拡張性、ユーザーの作業性の点でご好評いただいております従来機の試料室と同一の構造を採用しています。

※ 1 積分球搭載時 ※ 2 UH4150 形分光光度計



UH4150AD形分光光度計の外観

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS) SCION SQ 400シリーズ

SCION SQ 400 シリーズは、436-GC と 456-GC の 2 つのラインアップがあります。

SCION SQ 436-GC は、コンパクトで高性能な四重極型 GC-MS です。

最先端テクノロジーを搭載し、高感度測定と使い勝手の良さが特長です。

SCION SQ 456-GC は、高い機能性と高感度を合わせた装置です。独自の技術を用いたクイックスイッチバルブ(QSV) は、真空解除せずに分析カラムの交換が可能なため、分析者の作業時間が短縮し、生産性が向上します。

主な特長

SCION SQ 436-GC

- (1) 設置幅 70 cm とコンパクト。狭い実験室にも対応可能です。
- (2) 最大 2 個の注入口を搭載可能。
- (3) CP-8400 オートサンプラーを搭載時には 100 検体の連続測定が可能です。
- (4) 通常の 8 インチのキャピラリーカラムを初めパックドカラムを使えるオープンサイズです。

SCION SQ 456-GC

- (1) 最大 3 個の注入口と検出器を搭載可能。
- (2) CP-8400 オートサンプラーを搭載時には、2 種類のカラムを用いた 100 検体の連続 GC-MS 測定が可能です。
- (3) 高排気量 (300/400 L/sec) ターボポンプ採用。
- (4) ヘッドスペースやパイロライザーなどの前処理装置も取付可能です。



SCION SQ 456-GC

平沼自動滴定装置COM-1700A

平沼自動滴定装置 COM-1700A は、好評だった前モデルの機能をしつかり継承しつつ、ユーザーからのニーズを反映し、新たな機能を付加したモデルです。

主な特長

(1) 同時測定

ユニット増設により、最大 4 種類まで滴定および水分の同時測定が可能です。

(2) ユーザー権限設定機能

使用するユーザーを限定できるので、セキュリティの向上や、意図しない測定条件の変更防止などに役立ちます。

(3) 温度管理

滴定中液温のリアルタイム表示や、滴定液の温度表示が可能になりました。



COM-1700Aの外観

平沼微量水分測定装置AQ-2200A/ 自動水分測定装置AQV-2200A

平沼水分測定装置 2200A シリーズは、タッチパネルタイプで見やすく使いやすいモデルです。各種滴定セルや気化装置を豊富に揃え、効率的な分析をサポートします。

主な特長

- (1) 同時測定
ユニット増設により、最大 4 種類まで水分および滴定の同時測定が可能です。
- (2) ユーザー権限設定機能
使用するユーザーを限定できるので、セキュリティの向上や、意図しない測定条件の変更防止などに役立ちます。
- (3) 滴定セル
使用試薬の少ない一室電解セルや少容量セルで、省廃液・ランニングコスト低減を図ることができます。



微量水分測定装置AQ-2200A



自動水分測定装置AQV-2200A

MOCON PERMATRAN-W 3/34 G OX-TRAN 2/22 L

ガスバリア測定装置の新スタンダード



PERMATRAN-W 3/34 G外観

※価格はお問い合わせください

特長

○主な新機能

- ・水平式自動クランプセル
- ・100 測定までデータを自動保存
- ・新機構による測定データ再現性向上
- ・選べる測定モード（オート / マニュアル）
- ・シーケンシャル測定機能
- ・容器内部高速ページ機能
- ・冷却循環水レス

○N.I.S.T* トレーサビリティ

MOCON 社の装置はすべて N.I.S.T. のトレーサビリティが確保できるよう製造されています。また、N.I.S.T. トレーサブルフィルムの利用も可能です。

* N.I.S.T. : National Institute of Standards and Technology 米国国立標準技術研究所

○規格準拠：ISO, JIS などの規格に準拠しています。

株式会社 日立ハイテクノロジーズ

本社(サポートセンタ) 東京 (03)3504-7211 中部支店 名古屋 (050)3139-4566
北海道支店 札幌 (050)3139-4994 関西支店 大阪 (050)3139-4801
東北支店 仙台 (050)3139-4985 九州支店 福岡 (050)3139-4151

分析機器に関する各種お問い合わせは…
お客様サポートセンタ 電話(03)3504-7211
受付時間 9:00~11:50 12:45~17:30
(土・日・祝日および弊社休日を除く)

本ニュースに関するお問い合わせは、下記へご連絡ください。

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS March 2016 VOL. 59 No. 1

発行日 2016年3月31日 発行 株式会社日立ハイテクノロジーズ
編集人 多持隆一郎 TEL 03-6815-8717
発行人 飯泉 孝 東京都港区西新橋1-24-14
電話(050)3139-4298(ダイヤルイン)

ホームページ URL: www.hitachi-hightech.com/jp/science/