分光関連機器のメンテナンスと精度要因 V. 核磁気共鳴装置

藤井直之

日本電子(株)応用研究センター 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(平成12年9月19日 受理)

Maintenance and Performance Factors of Spectroscopic Instruments V. Nuclear Magnetic Resonance

Naoyuki FUJII

Application and research center JEOL Ltd. Akishima, Tokyo

(Received September 19, 2000)

1. はじめに

核磁気共鳴装置 (NMR) は、スペクトルから得られる分子構造に関する情報量の多さから、有機・無機化合物の構造解析・同定に広く用いられている。しかし、NMR は原理的に感度が低く、且つ試料や装置の状態によって分解能も影響を受けやすい。本稿では、NMR から正しい情報を効率良く得るために必要な試料・装置の調整方法、および測定誤差を低減する測定条件の設定について述べる。内容としては一般的な溶液を観測対象とする高分解能 NMR について以下にあげるような項目に基づいて説明する。

- 1) 分解能に影響を与える要因
- 2) 感度に影響を与える要因
- 3) 定量測定に影響を与える要因
- 4) 信号のケミカルシフト計測に影響を与える要因

2. 分解能に影響を与える要因と分解能調整

NMR 信号の共鳴周波数は、核スピンの感じる磁場強度に比例するため、試料の検出領域の磁場強度の均一度が何らかの理由で低下していると、信号の線幅の広がりや歪みの原因になり分解能が低下する。磁場の空間均一度は、マグネットが作り出す静磁場の歪みの他、試料自身の濃度の均一度などにも影響される。本章では、高分解能スペクトルを得るための試料作成上の注意点や磁場の均一度の調整 (シム調整) について説明する。

2.1 NMR 試料調製¹⁾

試料内部に磁場の均一度を乱す要因が存在すると、その磁場の歪みは局所的であり、ルームシムによる分解能調整が困難になる。従って、最適な分解能を得るためには、まず試料自身に磁場の歪みを発生させる要素が生じないように調製しなければならない。特定の試料で分解能が大きく低下したり、分解能が急に上げにくくなった場合は、試料に問題がないかを確認した方が良い。以下に試料調製時の注意点を述べる。

2.1.1 試料は溶媒に均一に溶解させ、濃度勾配を生じさせない

試料の濃度が不均一であると、磁化率が局所的に変化し分解能が低下するため、試料全体が均一濃度になるように調製されなければならない。特に高分子試料は低濃度でも粘性が高く、濃度を均一に調製するのが難しいので注意が必要である。高分子試料を作成する場合は、少量ずつ溶解させ、攪拌を繰り返す。攪拌によって気泡が生じたら、遠心分離機などを用いて気泡を完全に除く。時間があれば、測定前に試料管を加熱機に入れて長時間加熱すると均一度が向上する、超音波照射を併用しても良い。加熱によって酸化が懸念される場合は、試料管内の空気を窒素置換し封管してから行う。

2.1.2 不溶物を除去する

試料中に不溶物が存在すると分解能が低下する。また測定中に不溶物が浮遊すると、分解能が変動し安定しない。不溶物が存在する場合は、試料管に試料を入れる前にグラスワールや脱脂綿を詰めたピペットで濾過すると良い。た

図 2-1 加熱機

図 2-2 不溶物の濾過

だし、水分の混入を嫌う試料の場合は、グラスウールや脱脂綿を十分に乾燥しておく必要がある。

2.1.3 液量は一定量に調整する

液量が変わったり、試料管ホルダーに装着する位置が変わると、分解能が影響を受ける。液量はなるべく一定 (± 0.2 cm) にし、試料の中心がコイル中心と合うようにホルダーに挿入する。液量が多い場合は、試料管の底の位置を通常の位置に合わせる。

2.1.4 常磁性物質を除く

試料中に常磁性物質が存在すると、電子スピンと核スピンの強い相互作用が生じ、NMR 信号の線幅が広がり分解能が上がらなくなる。常磁性物質として注意する必要があるものは、常磁性金属イオン、有機ラジカル、溶存酸素などである。常磁性金属イオンや有機ラジカルの緩和機構への寄与は非常に大きくなるため、混入する恐れのある場合は十分に注意する必要がある。溶存酸素は、緩和時間への寄与が10-20秒程度と小さく、緩和時間が5秒以下の高分子量の試料ではスペクトルに与える影響は小さい。しかし、低分子量の試料を高分解能で測定する必要がある場合は、脱気または窒素置換によって溶存酸素を除去・低減する必要がある。

2.1.5 試料濃度は不必要に高めない

試料濃度が高くなると、一般に粘性が上がるため緩和時

間 T_2 が短くなる。従って、信号の線幅が広がり分解能は低下する。感度的に十分であるなら、試料濃度は不必要に高めない方がよい。また、高濃度の試料では NMR 信号に対する放射減衰の影響が大きくなり、信号の線幅が広がる可能性がある。プローブチューニングを大きくずらしてみても、線幅が狭くなる（または FID の減衰が遅くなる）場合は放射減衰が影響を与えている。特に高磁場の装置では放射減衰が生じやすく、高分解能スペクトルを必要とする場合は注意が必要である。対策としては、チューニングを故意にずらすか、パルスフリップ角度を小さくしてもよい。放射減衰はスペクトルの信号全てに必ずしも影響するのではなく、強度の大きな信号にのみ作用するので、注目信号が微小であるなら特に対策する必要はない。

2.2 分解能の判定とシム調整

均一度の高い試料が得られたら、その試料を NMR 装置にセットして、分解能調整を行う。NMR 信号を検出するプローブとマグネットの間にはルームシムと呼ばれるユニットが存在している。ルームシムは X, Y, Z の各軸の磁場の不均一性を補正するための多数のコイルから構成されている。それらの各コイルに流す電流値を調整して微弱な磁場を作りだし、試料中の核スピンが感じる磁場の不均一な分布を補正する。分解能調整には様々な手法があり、いずれの手法を選んだ場合でも、最終的なスペクトルを測定する前に、現在得られている分解能の良否を判定する必要がある。分解能の良否の判定には、線形が良く知られている TMS (Tetramethylsilane) や溶媒の ^1H 信号が一般的に用いられる。図 2-3a, b は TMS の CH_3 基信号の拡大である。

図 2-3a, b TMS の ^1H 信号

TMS の CH_3 基の信号は、他の ^1H との J カップリングを持たないため、分解能が正しく上がった状態では、図 2-3a のように単純なシングレットでなければならない。図 2-3b のように信号が分裂していたり、波形の左右の対称性が悪い場合は分解能不良と判断される。逆に TMS 信号に異常がなければ、TMS より線幅の広い信号に予期しない分裂や波形の歪みが生じていても、それが分解能に起因するものではないことが証明される。TMS 信号の裾には ^{29}Si と J カップリングしたサテライト信号（図 2-3a の矢印で示す信号、約 6.3 Hz の J 値）が存在しており、この信号がメイン信号と分離して観測されることも分解能の目安になる。TMS が添加されていない場合は、水やクロロホルムなどの溶媒信号の波形から分解能の良否を判定することが多い。ただし、クロロホルムは高磁場の装置で測定すると、塩素の同位体効果で信号が分裂するので注意が必要である。

2.2.1 信号の波形・サイドバンドとシム調整²⁾

信号の波形が歪んでいたり、スピニングサイドバンドが現れていた場合、その原因をシム調整などによって取り除く必要がある。

2.2.1.1 波形歪みと Z 軸調整

スピニングしている試料において Z 軸方向の磁場の均一度が悪いと、信号の線幅の広がりまたは波形の歪みとしてスペクトルに現れる。それらの歪みは Z 軸に関連したシムを調整して補正する。図 2-4 に Z1-Z4 軸のシム値を変化させたときに信号の波形がどのように変化するかを示した。Z 軸の 1 次から 4 次の補正項のシムをそれぞれ Z1, Z2, Z3, Z4 としている。奇数次の Z 軸 (Z1, Z3) は対称的な波形の歪みを補正し、偶数次の Z 軸 (Z2, Z4) は非対称な歪みを補正する。シム調整では、まず Z1, Z2 の低次の項の補正を行い、信号の裾の盛り上がりが残る場合はその対称性に注目して 4 次の項からシム調整を行うと良い。

2.2.1.2 サイドバンドと X, Y 軸調整

試料を回転させたとき、メイン信号の片側または両側にサイドバンドと呼ばれる擬似信号が現れることがある。サイドバンドの多くは X, Y 軸方向の磁場均一度の低下によって生じるが、他の要因でも生じることがある。以下に代表的なサイドバンドの種類と調整方法について説明する。

1) 主ピークと位相が合い両側に対称に現れるサイドバンド

これらのサイドバンドは、ノンスピニング項 (X または Y を含む) の磁場の不均一性から生じている。メイン信号の両脇に回転数の整数倍 (1 倍, 2 倍, 3 倍) の間隔で現れ、試料の回転を停止させて分解能を調整すると低減できる。回転数の 1 倍のサイドバンドは X 軸, Y 軸, XZ 軸, YZ 軸など XY に関して 1 次の項を含むシムが主になぜかズレているために生じている。回転数の 2 倍以上に現れるサイドバンドは X2 軸や ZX2 軸などの高次項を含む

図 2-4 各 Z 軸の信号波形に与える効果

図 2-5 サイドバンドの現れ方

シムがずれている場合に生じる。

2) 主ピークと位相が合わず、毎積分ごとに位相の変化するサイドバンド

試料管の回転むらや振動によって生じるサイドバンドであり、分解能調整では低減されない。試料管の交換やローターの洗浄、エアベアリングの空気圧の調整など回転ムラの原因を取り除く必要がある。

3) 主ピークと位相が合い片側のみに現れるサイドバンド

NMR 信号を検出する RF コイルの形状や配置に依存して現れる。回転数の 2 倍または 4 倍の位置に現れる。積

算や分解能調整では低減されない。プローブ内部の調整が必要になる。

4) ^1H 広域照射を伴う多核測定時に現れるサイドバンド

^1H をデカップリングする際、デカップルの強度やパルス系列に依存したサイドバンドが現れることがある。現れる位置は回転数に依存せず、試料の回転を停止させても消えない。デカップリングに用いる Composite Pulse の種類を変更したり、Composite Pulse のパルス幅を変えてサイドバンドの位置が変わるなら、この原因に起因している。デカップル条件が最適値よりずれていると大きくなる。積算が進むにつれてメイン信号に対する相対的な強度は低下する。

3. 感度に影響を与える要因と感度向上のための調整

NMR は核の微弱な磁気モーメントを観測しているため、他の分光計と比較した場合、感度が低いという原理的に大きな欠点があり、試料量が限られている場合は特に大きな問題になる。本節では、感度に影響を与える要因と測定感度を最適に調整するための方法について述べる。

3.1 プローブ・試料管の選択

プローブや試料管の種類は、試料の量や溶解度に合わせて選択する。

試料の量が多い場合、または溶解度が低く試料濃度を上げることができない場合などは、10 mm プローブなどの大口径プローブが感度の点では有利である。しかし、分解能が小口径プローブに比較して上げにくい場合、合成高分子の測定や分解能にあまり影響されない多核測定などに用いられる以外は用途が限られている。通常は 5 mm プローブが試料の取り扱いの易しさなどからも、最も良く用いられている。試料の絶対量が少ない場合は、更に口径の小さい 3 mm プローブなども用いられる。また、微量試料に対しては、磁化率を補正したガラス試料管³⁾やインサートプラグが広く用いられるようになった。これらの特殊セルを用いると、試料濃度を上げ溶媒量を少なくとも、分解能の低下を低減することができるので感度が向上する。ただし、測定中に気泡が発生すると大きく分解能が低下するために、予め減圧したり実際の測定温度より若干高めた温度で放置して泡を出させ、測定中の泡の発生を防ぐなどの工夫が必要になる。

3.2 プローブのチューニング

NMR プローブは同調回路になっており、送信側（分光計）と受信側（プローブ）のインピーダンスが等しくなるように調整されている。試料の誘電率が変わるとプローブ側のインピーダンスが変わるため、回路の同調がずれ感度が低下する。また 90 度パルス幅の値にも誤差が生じる。最適な感度を得るためには、試料交換時にプローブチュー

図 3-1 磁化率補正対称型マイクロセル

ニングを行う必要がある。特に、多くのパルスの組み合わせからなるパルスシーケンスを用いる実験では、パルス幅の誤差が累算されるためチューニングのずれによる感度低下が大きくなる。

3.3 分解能

核スピンの $1/2$ である核は線幅が狭いため、分解能が感度にも影響する。

分解能が不良であると線幅が広がり信号強度が低下し、結果的に良い感度も得られない。

4 極子モーメントを持つ核は、緩和による線幅の広がりが磁場の不均一性による広がりよりも遥かに大きくなることが多く、そのような核種では分解能調整に時間をかけても得られる感度に反映されない。

3.4 最適積算条件

単一パルスの実験を行う場合、任意のパルス繰り返し時間に対して、最も積算効率の高いパルスフリップ角度は次式で与えられる。この角度は Ernst angle と呼ばれる⁴⁾。

$$\cos A = \exp \left(-\frac{T}{T_1} \right)$$

緩和時間 T_1 と繰り返し時間 T の組み合わせに対して、最適なフリップ角度 A を表 1 に示した。

必要なデジタル分解能を与えるデータ取り込み時間と緩和時間 T_1 の知見が得られている場合は、表からフリップ角度を求めると積算効率が最適化される。

^{13}C 核を含む多核測定では、積算効率を向上させるために緩和試薬が用いられることがある。緩和試薬は常磁性金属を分子内に持ち、電子スピンの常磁性効果によって目的試料の核スピンの緩和時間を短くする。緩和試薬として用いられる試薬を表に示した。緩和試薬は添加量が多過ぎると分解能も低下させるので、添加量は適量に抑える必要がある。緩和試薬の種類や試料にも依存するが、50 mM 程度の濃度が目安である。

多核測定であっても、DEPT や INEPT のように ^1H の

表1 繰り返し時間と最適なパルスフリップ角度

		パルス繰り返し時間 (秒)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
緩和時間 T_1 (秒)	1	68°	82°	87°	89°	90°	—	—	—	—	—
	2	53°	68°	77°	82°	85°	87°	88°	89°	89°	90°
	3	44°	59°	68°	75°	79°	82°	84°	86°	87°	88°
	4	39°	53°	62°	68°	73°	77°	80°	82°	84°	85°
	5	35°	48°	57°	63°	68°	72°	76°	78°	80°	82°
	6	32°	44°	53°	59°	64°	68°	72°	75°	77°	79°
	7	30°	41°	49°	56°	61°	65°	68°	71°	74°	76°
	8	28°	39°	47°	53°	58°	62°	65°	68°	71°	74°
	9	27°	37°	44°	50°	55°	59°	63°	66°	68°	71°
	10	25°	35°	42°	48°	53°	57°	60°	63°	66°	68°
	15	21°	29°	35°	40°	44°	48°	51°	54°	57°	59°
	20	18°	25°	31°	35°	39°	42°	45°	48°	50°	53°
	25	16°	23°	28°	32°	35°	38°	41°	43°	46°	48°
	30	15°	21°	25°	29°	32°	35°	38°	40°	42°	44°
	35	14°	19°	23°	27°	30°	33°	35°	37°	39°	41°
	40	13°	18°	22°	25°	28°	31°	33°	35°	37°	39°
	45	12°	17°	21°	24°	27°	29°	31°	33°	35°	37°
	50	11°	16°	20°	23°	25°	28°	30°	32°	33°	35°

表2 良く用いられる緩和試薬

	有機溶媒系	水系
緩和試薬	DTBN Cr(AcAc) ₃ Co(AcAc) ₂ Ni(AcAc) ₂ Fe(AcAc) ₃ (CH ₃ COO) ₃ Mn (CH ₃ COO) ₃ Cu	(CH ₃ COO) ₃ Mn (CH ₃ COO) ₃ Cu Cr(en) ₃ Cl Cr(thd) ₃ Gd(ttha) CrCl ₃ Mn(ClO ₄) ₂ Co(ClO ₄) ₂ Fe(ClO ₄) ₃

DTBN=di-tert-butyl nitroxide

AcAc=acetylacetonate

en=ethylene diamine

thd=2,2,6,6-tetramethylpiperidine-3,5-dinitrate

ttha=triethylenetetraamine hexaacetate

磁化移動を利用した実験では、最適繰り返し時間は¹Hの緩和時間に依存するため、観測核自身の緩和時間より短くできる。そのような実験では、パルス待ち時間を¹Hの緩和時間 T_1 の1.3倍になるように設定すると積算効率が良い。

3.5 照射条件

¹H広域照射を行う多核測定では¹H照射に組み合わせパルス (composite pulse) が用いられている。¹Hの照射条件が最適値から外れているとデカップリングが十分に行われず、線幅が広がり感度も低下する。通常は測定前にプロブのチューニングを行えば、照射条件が大きくずれることはない。しかし、塩濃度の高い水溶液試料などではRFの誘電損失が大きく、チューニングを行ってもデカッ

プリングが正しく行われなかったことがある。そのような試料では、目的試料の¹Hの観測時の90度パルス幅を確認し、その値と標準の90度パルス幅との比を求め、その比をさらに標準の照射のパルス幅に乗じると目的試料に合った照射のパルス幅が得られる。

3.6 ダイナミックレンジ

合成高分子試料や生体高分子試料では、主鎖または溶媒などの巨大信号の存在下で微小な信号を観測することが多い。そのような場合には、微小信号の感度は通常の熱雑音に対するNMR信号の比率だけでなく、AD変換器のダイナミックレンジにも大きく依存する。ダイナミックレンジの改善には、高精度AD変換器やデジタルフィルターの使用、または溶媒消去などのパルス手法による巨大信号の低減が効果的である。

3.7 マッチドフィルター⁴⁾

FT-NMRでは、時間領域のFIDデータを周波数領域のスペクトルに変換する前に、ウィンドウ関数を乗じて感度またはピークの分離を向上させることができる。ウィンドウ関数には、目的に応じて多様な種類やパラメータが存在するが、感度向上を目的とする場合は、信号の時間領域の波形と同じ波形の関数を乗じると良い。このようなウィンドウ関数をマッチドフィルターと呼ぶ。溶液NMRでは時間領域の信号波形は単純な指数関数になるので、ウィンドウ関数も指数関数を選択する。指数関数の係数 (broadening factor) は、ウィンドウ関数を乗じないでFTしたときの信号の半値幅と同じ値に設定すると最適な感度が得られる。このとき、デジタル分解能が低くて半値幅が読みにくい場合は、FTの前にゼロフィリングを行うと良い。

4. 定量精度に影響を与える要因と精度を向上させるための測定条件設定

NMRは信号強度が試料に含まれる核スピンの単純に比例するため、正しい条件で測定を行えば高い定量精度が得られる。しかし、実際には定量精度に誤差を与える要因が多数存在しており、1%以内の誤差に抑えるのは難しい。本節では、代表的な誤差要因と対処法について説明する。

4.1 パルス励起範囲⁴⁾

パルスFT-NMR装置では、短い矩形波のRFパルスを試料に照射して、広いケミカルシフト範囲に存在する信号を同時に励起する。パルス幅が短いほど広い周波数範囲を励起できる。図4-1はパルス幅が Δt であるときの90度パルスの励起特性を示している、観測中心から離れるほど信号強度が低下している。

例えば、90度パルス幅が10 μ secのRFパルスで観測すると、観測中心から10 kHz離れた位置に存在する信号の強度低下は0.1%以下である。従って、通常の¹H-NMRの測定条件では、パルス励起範囲が定量測定に大きな誤差

図 4-1 RF パルスの励起範囲

を与えることはない。しかし、 ^{19}F などの多核測定では観測範囲が広がることもあり、定量測定の誤差として無視できなくなる。そのような場合は、フリップ角度を落としてパルス幅を短くすると良い。

4.2 オーディオフィルター

パルス FT-NMR 装置では、観測範囲外からのノイズの折り返しによる感度低下を防ぐため、ローパスオーディオフィルターが用いられている。オーディオフィルターには、図4-2に示すような通過帯域特性があり、観測範囲の端に位置する信号は強度が低下している。このオーディオフィルターによる積分誤差は、観測範囲の60%以内 (Butterworth filter 使用時) に注目信号が収まるように測定条件を設定すると、1%以内に低減できる。デジタルフィルターが装備されている装置では、オーディオフィルターの範囲は over sampling ratio に合わせて拡大されており、フィルターによる積分誤差は小さく無視できる。

4.3 パルス繰り返し時間

パルスによって励起された信号は、次のパルスまで待ち時間の間に T_1 過程によって Z 軸方向へ回復する。しかし、繰り返し時間が短いと信号の飽和が生じ、またその飽和の度合いは個々の信号の緩和時間 T_1 に依存するため、信号の相対的な強度比に誤差が生じる。定量測定にあたっては、予め緩和時間の測定を行い、注目している信号のうちで最も緩和時間の長い信号の緩和時間を求め、その信号が十分に回復するまで待たなければならない。ここで必要とする緩和時間の値は、パルス繰り返し時間の設定に用いるだけなので、簡易的に Inversion recovery 法を用いて null 時間を求めれば精度的には十分である。図 4-3 にパルス繰り返し時間と信号強度の関係を示した。積分誤差を 1%以内に抑えるためには、磁化が99%まで回復するまで待つ必要があり、90度パルスで繰り返した場合は緩和時間 T_1 の4.6倍以上必要になる。45度パルスで繰り返すと、待ち時間は T_1 の3.4倍まで短くできるが、励起される信号強度も低下するので積算効率も良くならない。

4 級炭素のような緩和時間の長い核を対象とした定量測定では、繰り返し時間を十分に取ろうとすると測定時間が

図 4-2 Butterworth フィルターの通過帯域特性
Size は信号強度, Phase は信号の位相 図 4-3 繰り返し時間と信号強度の回復。縦軸は熱平衡状態に対する回復度、横軸は緩和時間 T_1 に対するパルス繰り返し時間 T の比率

非常に長くなる。そのような場合には、感度の項でも触れた緩和試薬を試料に添加すると緩和時間が短くなるので、定量測定における積算効率も向上する。また、緩和試薬を加えると電子スピンと核スピン間の相互作用が緩和機構で支配的になるので、 ^1H 広域照射を伴う多核測定時に NOE 効果によって生じる定量誤差を低減することもできる。

4.4 デジタル分解能

デジタル分解能が低いスペクトルでは、信号を構成するデータ点の数が少ないため、波形の裾の認識が難しく積分範囲の設定やオフセット調製に誤差を生じやすい。ゼロフーリングでデジタル分解能を補ったり、ウィンドウ関数の乗算で信号の線幅を広げると誤差を低減できる。

5. ケミカルシフト計測に影響を与える要因と注意点

ケミカルシフト値の計測の基本となる周波数軸の精度は AD 変換器のサンプリングクロック精度とデジタル分解能に依存する。このうちサンプリングクロック精度は市販の NMR 装置では十分に高いため、ケミカルシフト値の誤差の原因としては無視できる。また、デジタル分解能は取り込みデータ点数を増やすことで容易に向上できる。ケミカ

ルシフト値の計測誤差で注意しなければならないのは、ケミカルシフト基準の設定と試料の濃度・温度などによる影響である。

5.1 ケミカルシフトの内部標準

内部標準物質を用いると、磁化率の補正が不要なため正確なケミカルシフト値が容易に得られる。内部標準として用いられる物質は、ケミカルシフトが既知で目的試料の溶媒に溶解し、また不要な反応を生じさせない安定な物質である必要がある。

^1H 及び ^{13}C では TMS (Tetramethylsilane) や DSS (Sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-Sulfonate: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{SO}_3\text{Na}$) が一般的に用いられる。

5.2 ケミカルシフトの外部標準

目的試料にケミカルシフト基準物質を添加することが困難な場合、外部標準が用いられる。

外部標準の測定法としては、基準物質を入れたキャピラリーを試料管に挿入して測定する方法や、逆に試料をキャピラリーに入れ外側の溶媒に基準物質を加える方法が用いられる。

基準物質と目的試料を別個に測定して、後のデータ処理で基準値を合わせる方法も便宜的に用いられるが、高い精度を得ることは難しい。外部基準を用いる場合、基準物質と目的試料は異なる磁化率の環境に置かれているため、精度の高いケミカルシフト値を求めるためには磁化率の補正が必要になる。超伝導型 NMR 装置で測定する場合、基準物質と目的試料のケミカルシフトは、それぞれの濃度が十分に希薄であるとして以下の式で補正される^{6,7)}。

$$\delta = \delta_{\text{observed}} + \frac{4}{3} \pi \times 10^6 (K_{\text{standard}} - K_{\text{sample}})$$

K_{standard} と K_{sample} は、それぞれ基準物質と目的試料が溶解している溶媒の体積磁化率である。

5.3 温度校正

ケミカルシフトの温度依存性がある試料のケミカルシフトを高い精度で計測するためには、試料温度も正確に把握必要がある。市販の NMR 装置では、試料の温度調整用に流される空気温度を熱電対で計測して表示している。従って、試料そのものの温度ではなく、また表示温度には熱電対の計測誤差も含まれている。以下に説明するケミカルシフトの温度依存性を持った試料を NMR で測定すると校正値が得られるので⁹⁾、装置の表示温度との対応グラフを作成しておくが良い。温度校正用試料としてはメタノールとエチレングリコール（いずれも濃度100%）が良く用いられる。校正温度範囲が、メタノールは-95度Cから+57度、エチレングリコールは0度から+143度なので、それぞれ高温領域と低温領域で使い分ける。それらの校正用試料の ^1H -NMR スペクトルを測定し、OH 基と CH_3 基（または CH_2 基）のケミカルシフト差を読み取り

表3 良く用いられる多核の基準物質⁸⁾

核種	化合物
^7Li	LiCl
^9Be	$\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$
^{11}B	H_3BO_4 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
^{14}N , ^{15}N	HNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3
^{17}O	H_2O , $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_2$
^{19}F	CFCl_3 , CF_3COOH , C_6F_6
^{23}Na	NaCl
^{25}Mg	MgSO_4
^{27}Al	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$
^{29}Si	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
^{31}P	H_3PO_4 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$
^{33}S	CS_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
^{35}Cl	LiCl , NaCl , KCl
^{39}K	KCl
^{43}Ca	CaCl_2
^{45}Sc	$\text{Sc}(\text{OH})_6^{3-}$
^{55}Mn	KMnO_4
^{59}Co	$\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$
^{63}Cu	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$
^{67}Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
^{69}Ga	GaCl_4 , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$
^{73}Ge	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$, Ge
^{75}As	KAsF_6
^{77}Se	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$
^{79}Br	KBr
^{87}Rb	RbCl
^{88}Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
^{103}Rh	$\text{Rh}(\text{en})_3\text{Cl}_3$
^{109}Ag	AgNO_3 , AgClO_4
^{113}Cd	CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$
^{119}Sn	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
^{139}La	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$
^{183}W	$\text{Na}_2(\text{WO}_4)$
^{195}Pt	H_2PtCl_6 , K_2PtCl_6 , $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$
^{199}Hg	HgBr_2 , HgCl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
^{205}Tl	Tl_2SO_4
^{207}Pb	$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$

次に当て嵌めると、実際の試料の温度が求められる。

温度校正式

$$T(\text{K})_{\text{Methanol}} = 409.0 - 36.54(\Delta) - 21.85(\Delta)^2$$

$$T(\text{K})_{\text{Ethylene glycol}} = 466.5 - 102.0(\Delta)$$

Δ = メタノール CH_3 と OH の ^1H 信号のケミカルシフト差 (ppm)

エチレングリコール CH_2 と OH の ^1H 信号のケミカルシフト差 (ppm)

NMR 測定中に ^1H の広域照射などの長時間の RF 照射を行う実験では、試料が RF の誘電損失により発熱する可能性を考慮しなければならない。特に高濃度に塩を含んだ水溶液は誘電率が高く、RF 出力強度によっては数10度も昇温することさえある。塩化ナトリウム 1 M 水溶液について RF 照射を行い、その RF 出力と温度上昇結果を図に

図 5-1 RF 出力と温度上昇 試料 1 M 塩化ナトリウム水溶液

示す。この温度は、光ファイバー温度計で測定中の試料内部の温度を直接読み取ったものである¹⁰⁾。

6. その他、NMR 装置のメンテナンス項目

6.1 試料ホルダー、プローブの清掃

試料ホルダーは長期間使用すると手の油などによって汚れる。また、その汚れはホルダーからプローブやスピナーハウジングに移り、試料管の回転不良の原因になる。試料ホルダー、プローブ、スピナーハウジングなどのエアベアリング部は定期的に清掃を行う。

6.2 エアコンプレッサー、エアードライヤーの定期メンテナンス

エアコンプレッサーやエアードライヤーは常時稼動する部品を含むため、一定期間使用すると保守または部品交換が必要になる。不調の発生を待たずに、メンテナンスを定期的に行うことが望ましい。

6.3 超伝導マグネット

超伝導マグネットの冷媒の蒸発量は日々記録し、異常が生じていないことを確認する。冷媒充填の記録は必ず残し、冷媒の手配や充填の計画には余裕を持たせる。

謝辞

本稿の執筆にあたっては、日本電子データム社の今成司氏にご助言とご指導をいただきました、深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 通 和夫, 竹内敬人, 吉川研一: 実用 NMR 講談社サイエンティフィック (1984).
- 2) Andrew E. Derome: *Modern NMR Techniques for Chemistry Research* Pergamon Press (1987).
- 3) S. Takahashi and K. Nagayama: "A novel NMR Microcell with Symmetric Geometry", *J. Magn. Reson.* **76**, 347-351 (1988).
- 4) R. R. Ernst: Geoffrey Bodenhausen, Alexander Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford science publications.
- 5) P. Meakin and J. P. Jesson: *J. Magn. Reson.* **10**, 296 (1973).
- 6) D. S. Wishart, C. G. Bigam, J. Yao, F. Abildgaard, H. J. Dyson, E. Oldfield, J. L. Markley, and B. D. Sykes: "¹H, ¹³C and ¹⁵N chemical shift referencing in biomolecular NMR"; *J. Biomol. NMR*, **6**, 135-140 (1995).
- 7) Edwin D. Becker 著 齋藤 肇・神藤平三郎訳 高分解能 NMR 東京化学同人 ISBN4-8079-0220-2
- 8) 北川 進, 松下和弘: 多核の NMR—測定法と応用—日本電子 FT-NMR ユーザーズミーティング資料 (1985).
- 9) C. Amman, P. Meier, and A. E. Merbach: *J. Magn. Reson.* **46**, 319-321, (1982).
- 10) "Temperature measurement of liquid NMR samples under RF irradiation" Hioka Katuya, Tanaka Ryoji, Suematsu Hiroto, 38th ENC Monday poster (1997).