技術論文

強磁場環境における微量質量測定

成田九州男^{*1}, 内田 三夫^{*1}, 榊原 和久^{*2}, 河原 紀男^{*3},
渡部 新一^{*4}, 須田 俊一^{*4}

Weighing in a strong magnetic field

Kusuo NARITA, Mituo UCHIDA^{*1}, Kazuhisa SAKAKIBARA^{*2}, Norio KAWAHARA^{*3},
Yoshikazu WATABE and Shunichi SUDA^{*4}

^{*1}School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka, 52-1, Yada, Shizuoka 422

^{*2}Sartorius K. K., 35-16 Daikan-cho, Higashi-ku, Nagoya 461

^{*3}Shimadzu Seisakusho, Kuwahara-cho 1, Nishinokyo, Nakagyo-ku, Kyoto 604

^{*4}Nihon Siber Hegner K. K., 6-1-1, Heiwajima, Ohta-ku, Tokyo 143

(Received 22 August 1996, Accepted 20 September 1996)

It was studied whether micro balances can work properly and show accurate weighing results under a strong magnetic field. Although a nuclear magnetic resonance device (NMR) generates a very strong magnetic field, it is generally operated by the constant a power of a magnet. In the surroundings of a NMR device, electronic micro balances have shown accurate weighing results as long as they were properly operated and calibrated before use. In the case of mechanical micro balances, although a few μg changes were observed, they were correctable by calibration before use. At a place near to the mass spectrometer (MS), which always changes its magnetic power, micro balances showed slight changes in the weighing results. However, accurate weighing results were confirmed as long as a certain distance from the MS was maintained. Other disturbances caused by the magnetic field were observed while handling or moving a magnetic substance near to the micro balances. In such cases, a significant change in the weighing results or unstable results was observed.

Keywords: electronic micro balance; mechanical micro balance; NMR magnetic field; MS magnetic field; strong magnetic field.

1 緒 言

強磁場を有する核磁気共鳴装置 (NMR) は有機化合物の構造研究のためには強力な力を発揮するため広く普

及し、使用される磁石も年ごとに強力な磁場を持つものとなっている。同じ有機化合物の分析を目的とした化学分析室は当然その近隣に配置され、そこに設置した微量化学はかりが磁場によって測定異常現象を起こすことが懸念される。先に木村は質量分析計 (MS) の変動磁場の周辺においてはかり皿が 1 個の非対象構造のもので変化が認められたことを報告しているが定量性が乏しく、固定磁場については詳細が触れられていない¹⁾。

測定を行った分析室は地下 1 階、地上 6 階建コンクリート建築の最上階にあり、方位磁針を用いて磁場の方

^{*1} 静岡県立大学薬学部: 422 静岡県静岡市谷田 52-1

^{*2} ザルトリウス (株): 461 愛知県名古屋市中区代官町 36-16 第一富士ビル

^{*3} (株) 島津製作所: 604 京都府京都市中京区西の京桑原町 1

^{*4} 日本シベルヘグナー (株): 143 東京都大田区平和島 6-1-1 東京流通センター

向を観察したところ、隣室や上下の階に置かれた NMR のマグネットの影響のみでなく、建物のはり（梁）や化学実験室のドラフトの磁気バルブや、配電盤のリレー、更に磁化した鉄製家具等が大きく磁気を乱していることが示された。そのような環境において微量化学はかりが正常に作動し、正しい測定値が得られるかどうかの性能検査を行った。その結果は、長期間にわたって強い磁場にさらされたはかりが受ける障害は不明であるが、短期的には電子はかりは通常の手続きに従ってゼロ点を合わせスパン調整を行った後使用すればなんら支障がなく、機械式の直示はかりはゼロ点を合わせて使用すると 1 g 当たり数 μg の誤差を生じるが内蔵分銅の器差の範囲内であり、そのまま使用して良いことが分かった。

2 理 論

電子はかりに与える磁場の影響について考察する。磁気力に関する Coulomb の法則より²⁾、ビームに固定した可動コイルがはかりの内蔵する永久磁石から受ける力 F_i は次の式で与えられる。

$$F_i = k (m_i m_B) / r_i^2 \quad (1)$$

但し、 m_B ははかりのビームに固定された可動コイルの磁場の強さ、 m_i : 内蔵磁石の磁場の強さ、 r_i : 内蔵磁石と可動コイルとの距離、 k : 比例常数

可動コイルが漏洩（洩）磁場から受ける力 F_o は同様に次式で与えられる。

$$F_o = k (m_o m_B) / r_o^2 \quad (2)$$

但し、 m_o : 外部の漏洩磁場の強さ、 r_o : 可動コイルまでの距離

可動コイルに両者の力が作用するとき、式(1)と(2)より

$$\begin{aligned} F_i/F_o &= \{(m_i m_B)/(m_o m_B)\} (r_o^2/r_i^2) \\ &= (m_i/m_o) (r_o^2/r_i^2) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 r_i は r_o に比べて極めて小さいため F_i/F_o は極めて大となり、漏洩磁場の影響はほとんど受けないことが示される。

更に、電子はかりは使用に際して標準分銅によりスパン調整を行う。すなわち、校正用の標準分銅を皿の上に採り、無荷重のときと同じ位置にビームを返すために必要とした電氣量を標準分銅の重量に読み替えて使用するため、調整後に環境の変化をもたらさない限り重量値は校正用の標準分銅の重量を分割した値となる。

この二つの理由により、電子微量はかりは強磁場にお

いても環境による変化が少なく安定な計測を行うことができる。

3 実験と結果

3・1 装 置

漏洩磁場観測の対象にした装置は次のものである。装備するマグネットの強さを参考に併記した³⁾。

日本電子製 核磁気共鳴装置	JMN-GSX500	11.7 T
日本電子製 核磁気共鳴装置	JMN-GSX270	6.3 T
日本電子製 質量分析計	JMS-SX102	max 2.3 T

測定点における漏洩磁場の強さは F. W. Bell 製ガウスメーター Bell 640 にアキシシャル型プローブを装着して測定した。又、直径 22 mm のネオジウム磁石（表面磁束密度 0.45 T）を用いて、てんびん周辺での磁化物体の移動の影響を調べた。

磁場の影響は、次の微量化学はかりについて観察した。

電子はかり

Mettler MT-5	ひょう量 5.1 g	読取限度 0.001 mg
Sartorius MC-5	ひょう量 5.1 g	読取限度 0.001 mg
島津製作所 AEM-5200		

ひょう量 5.2 g 読取限度 0.001 mg

懸垂式電子はかり

Sartorius S-4	ひょう量 4.0 g	読取限度 0.0001 mg
---------------	------------	----------------

機械式微量化学はかり

Mettler M5/SR	ひょう量 20 g	読取限度 0.001 mg
Sartorius 2405	ひょう量 30 g	読取限度 0.001 mg

なお、重量測定には同一の 1 g 分銅を用い、はかりに対する補正は行わなかった。

3・2 固定磁場 (NMR 周辺) 環境におけるはかりの使用

3・2・1 分析室における漏洩磁場の測定 使用実験を行った分析室には GSX500 と GSX270 の二つの NMR が設置されており、GSX270 のマグネットの中心より 3.5 m、GSX500 のマグネットの中心より 7 m の位置を測定点 No. 1 とし、GSX500 のマグネットに向かって 1 m ごとに No. 2、No. 3 として No. 5（マグネットの中心より 3 m）まで測定点を設定し、高さ 1 m の位置で磁場の強さを測定した。機器の配置と漏洩磁場の強さを Fig. 1 に示した。

3・2・2 電子はかりのスパン調整をしたときの重量変化 通常、電子はかりは標準分銅によってスパン調整を行ってから使用する。装置によっては一定時間ごとに自動的にスパン調整をするものもあり、電子はかり 4

Table 1 Weight changes on 1 g weight with span adjustment

Microbalance ^{a)}	A	B	C	D
No. of meas. points	5	5	5	5
No. of repeat	3	3	3	3
Mean values of weight (1 g + μ g)				
No. 1 (0.10 mT)	74.0	74.0	67.0	67.9
No. 2 (0.15 mT)	74.0	74.0	67.7	66.2
No. 3 (0.22 mT)	73.3	73.3	69.7	64.7
No. 4 (0.33 mT)	73.7	72.0	68.7	64.8
No. 5 (0.52 mT)	73.7	71.7	69.0	67.1
Mean	73.7	73.0	68.4	66.1
Dispersion for point ^{b)}	0.8	1.0	1.8	2.4
Repeatability ^{b)}	0.4	0.6	1.2	0.1

a) Microbalance: electronic balance for A, B, C, hanging pan-electronic balance for D. b) Standard deviation

Fig. 1 Measuring points near the NMR

種類についてスパン調整の効果を検討した。電子はかりを各測定点に静置して環境になじませた後、てんびんの水平を調節しゼロ操作をした後スパン調整をした。毎回ゼロ操作をした後 1 g の分銅を 3 回測定した。測定点を移動するごとに同じ操作を行い、1 g 分銅の重量を測定した。その結果は Table 1 に示したように磁場の強さには関係がなく、いずれの場合もはかりのばらつきの範囲内での重量変化を示した。

3・2・3 電子はかりのスパン調整をしないときの重量変化 電子はかりを移動した後スパン調整を行わなければ、移動前後の環境の変化が及ぼす影響が示される。磁場の変化によるはかりの影響を観察するために、測定点を移動後スパン調整を行わないで磁場強度の変化に伴う 1 g 分銅の重量測定値の変化を測定した。測定点 No. 1 に長時間てんびんを置いて環境になじませた後、てんびんの水平を調節しゼロ操作をした後スパン調整を行った。毎回ゼロ操作をした後 1 g の分銅を 3 回測定し、測定点 No. 1 における分銅の重さを記録した。はかり

を測定点 No. 2 に移動して水平を調節しゼロ操作をした後、スパン調整は行わず 1 g の分銅の重量を測定した。同様操作を測定点 No. 5 まで繰り返した。その結果は Table 2 に示した。はかり A は磁場が強くなると表示スパンが縮小し、表示値が減少した。一方はかり B は表示値が増加した。はかり A, B, C は上皿式の電子微量はかりであり、はかりによって磁場の影響の受け方に差があることが分かったが、実験例が少ないため、機種に特異的なものか個体の特性なのかは分からなかった。懸垂式電子微量はかり D では磁場の強さの変化に伴う表示値の変化は少なかった。機械式の微量はかり E, F は数 μ g の磁場の影響を受けた。しかしその測定値の差は分銅の器差以下であり、空気浮力や重力の補正值に比して小さく、そのまま十分使用に耐えられるが、設置場所においてははかりの感じの調整と分銅の補正を行えば全く障害が見られないことが確認された。

3・3 変動磁場 (MS 周辺) 環境における電子はかりの重量変化

はかりの重量表示値の変化が大きかったのはかり A を、磁場の強さが変動する MS の周辺に設置して測定値の変化を観察した。測定は最も大きく表示値が変化したのはかり A を MS 周辺に設置し、磁場の変化に伴う重量表示値が変化する程度を調べた。その結果は Fig. 2 に示した。測定はてんびんをマグネットから 50 cm 離れたところに設置し、マグネットに最大出力を負荷したとき (漏洩磁場約 0.03 mT) 数 μ g の表示値の変化が認められた。MS の装置に並べて設置したときには漏洩磁場は約 0.01 mT となりマグネットの影響は見られなかった。従って、磁場をなるべく避けるような設置・使用をするかぎり、表示値の変化は測定誤差の範囲内で納まると考

Table 2 Weight changes on 1 g weight without span adjustment

Microbalance ^{a)}	A	B	C	D	E	F
No. of meas. points	5	5	5	5	5	5
No. of repeat	3	3	3	3	3	3
Mean values of weight (1 g + μ g)						
No. 1 (0.10 mT)	74.7	72.3	71.0	67.5	84.7	58.0
No. 2 (0.15 mT)	67.0	79.7	70.6	67.1	86.7	57.7
No. 3 (0.22 mT)	55.3	81.3	76.7	67.3	82.0	62.3
No. 4 (0.33 mT)	39.3	82.7	73.7	69.9	81.0	63.0
No. 5 (0.52 mT)	-20.3	89.7	63.0	68.1	81.7	63.0
Mean values	43.2	81.1	71.0	68.0	83.2	60.8
Dispersion for point ^{b)}	—	10.1	5.5	1.2	4.1	4.7
Repeatability ^{b)}	0.7	0.6	1.2	0.1	0.8	0.7

a) Microbalance: electronic balance for A, B, C, hanging pan-electronic balance for D, mechanical balance for E, F. b) Standard deviation.

Table 3 Limits of the stability for moving of magnet^{a)}

Microbalance	A	B	C	D	E	F
Upper side ^{b)}	80 cm	35 cm	20 cm	25 cm	100 cm	10 cm
Front side	50	5	25	5	40	5
Right side	90	20	20	25	40	5
Left side	85	20	20	20	45	5
Back side	60	30	20	20	40	5

a) Neodimium magnet, 22 mm diameter, 1.7 T. b) Distances from hausing of balance to magnet.

Fig. 2 Weight change of microbalance near the mass spectrometer

□: weight/ μ g; ○: temperature/ $^{\circ}$ C; ●: humidity, %; Microbalance: A; Distance from MS magnet: 0.5 m

えられる。

3・4 電子はかりの磁性体による静止点変化

先に熱重量測定に用いる電子はかりが周辺に置かれた鉄材等磁性体の移動に伴い静止点変化をすることを報告したが⁴⁾, 今回対象とした電子はかりでは周辺に置いた鉄材を移動させることによる静止点変化は見られなかった。しかし, 磁化したピンセットの操作等による静止点変動はかなり大きく見られたため, ネオジム磁石を動かして磁束方向を変化させながらてんびんに近付け, 静止点変化を起こす距離の限界を調べた。その結果は Table 3 に示した。Table 2 において重量変化の大きく現れたばかりでは当然遠くに置かれた磁石にも反応した。個々のばかりについて観察すると, 電子はかりのマグネットはハウジングの後のほうにあることからばかり皿のある前側は比較的影響が少ないことが分かり, 更にハウジングの大きいばかりでは影響を受けにくいことが示された。微量はかりの取り扱いにおいては, 磁化したドライバーやピンセットのてんびん室への持ち込みは避けなければならないが, 風防, 間仕切り等は意外に磁化しやす

く、分析室においてはマグネット付きの時計や画びょう類を使用しない配慮が必要である。

ひょう量が 1 g 以上、感量が 0.001 mg 以下の微量電子はかり、懸垂式微量電子はかり、機械式の微量はかりについて強磁場環境における使用実験を行った。その結果は、電子はかりについては磁場の影響を受けやすい機種も見られたが、NMR のような固定磁場の装置の周辺においてはスパン調整をして測定すれば正しい値が得られることが分かった。機械式の微量はかりにおいては測定値に変化が見られたが分銅の公差以下であり、更に使用場所に設置後感度の調整と分銅の補正を行えば正確な測定値が得られる。すなわち、いずれの微量はかりも一般的に設置環境について考えるとき、温度・湿度の変化を避けその中で分銅補正や感度の調整、スパン調整等の手続きは必要であり、磁場についても固定磁場であれば設置環境の一部として微量はかりによる計測には影響を

及ぼさないものと考えられる。

但し、磁場を含む環境の変化や磁性物質の移動等、変化する磁場に対して微量はかりは無防備であり、正確な表示値を得るためには十分な配慮が必要である。

磁場の測定及び磁気に対する御指導をいただいた日本電子データム(株)久保田恒久氏に厚く御礼申し上げます。

(1996 年 5 月, 第 63 回有機微量分析研究懇談会・第 37 回計測自動制御学会質量・力計測部会・合同シンポジウムにて一部発表)

文 献

- 1) 木村栄作: 計量管理, **24**, 500 (1975).
- 2) 岡本祥一: “磁気と材料”, 化学 One Point 23, 谷口雅男, 妹尾 学編, p. 86 (1991), (共立出版).
- 3) 日本電子(株): 超伝導マグネットインストラクション, p. 1 (1989).
- 4) K. Narita, T. Miyahara, K. Yamamoto, H. Kitamura, M. Uchida, M. Momota: *Netsu Sokutei*, **20**, 198 (1993).

要 旨

核磁気共鳴装置 (NMR) 周辺の強磁場環境において、微量化学はかりが正常に作動し正しい測定値が得られるかどうかを検討した。通常電子はかりは使用に先立ってゼロ点を合わせ、スパン調整を行ってから使用する。NMR は強力な磁場を備え漏洩磁場も強いが固定した磁場を示すため、はかりの調整が行われた後に磁場の変動がなければ正確な測定値が得られた。調整後移動したり、質量分析計のように磁場の出力が変動するものの周辺では測定値の変化が観察されたが、調整後移動したり極端にマグネットに接近して設置しないかぎり、測定値に影響を受けることはなかった。機械式の微量はかりでは NMR の強磁場において数 μg の重量誤差が見られた。測定値に影響を与えるほかの原因には、はかりの周辺で磁化した物体を取り扱ったり移動することが挙げられ、この場合は測定値の変化や異常値が示される。