



北海道大学

NMR初歩講習

前半パート：NMRの基礎

2022年5月27日

北海道大学 大学院工学研究院
工学系技術センター技術部
技術専門職員 木村 悟

本日の内容

1. NMRの基礎 (木村 悟) 30分
 - ① NMRの概要
 - ② サンプル準備・・・NMR試料管、重水素溶媒、試料作成
 - ③ 装置調整・・・NMRロック、チューニング、シム調整
2. ^1H NMR, ^{13}C NMRから分かること (吉田 恵一) 30分
 - ① ^1H NMRから読み取れる情報
 - ② ^1H NMRスペクトルの利用例
 - ③ ^{13}C NMRの基本情報および ^1H NMRとの違い
3. Q&A

① NMRの概要

NMRは得られる情報が非常に多く、応用分野が広い

- 分子構造解析及び未知の化学物質の同定
有機化学、無機化学、生化学、製薬、新素材、石油化学など非常に広範囲
- 定量分析
高分子化学、合成化学品質管理
- ダイナミクス(化学反応速度、結合部位の特定、相互作用)
有機化学、無機化学、生化学
- NMR形態観測
人体・動物NMRイメージング
- 緩和時間(分子運動性、核間距離)
有機化学、無機化学
- 自己拡散係数の測定(分子量、多量体の確認、制限空間評価)
有機化学、高分子化学

溶液NMRのキモ,朝倉克夫(日本電子)、2016より

① NMRの概要

ヘリウム回収ライン

※写真は当施設のNMR
JNM-ECZ S Series
設備ネットワーク登録装置

分光計

- デジタル検波器、ラジオ波受信機、ラジオ波発信機、パルスプログラマー等の複数のコンピューター群で構成

オペレーション
コンピューター

オートチューニングユニット

- 測定対象核事に照射波の周波数を簡単に自動調整

エアー
コンプレッサー

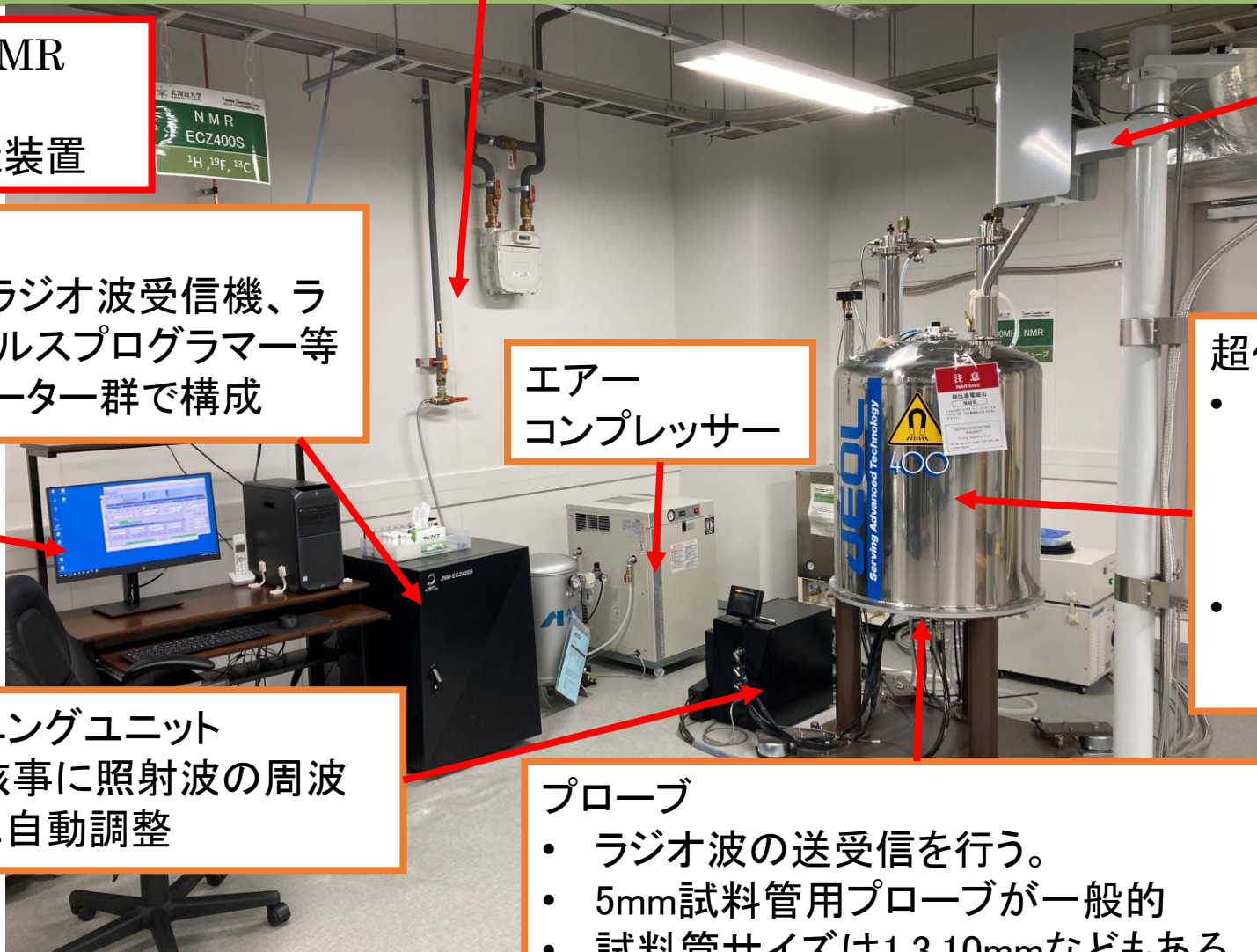
液体窒素蒸発抑制装置

超伝導マグネット (SCM)

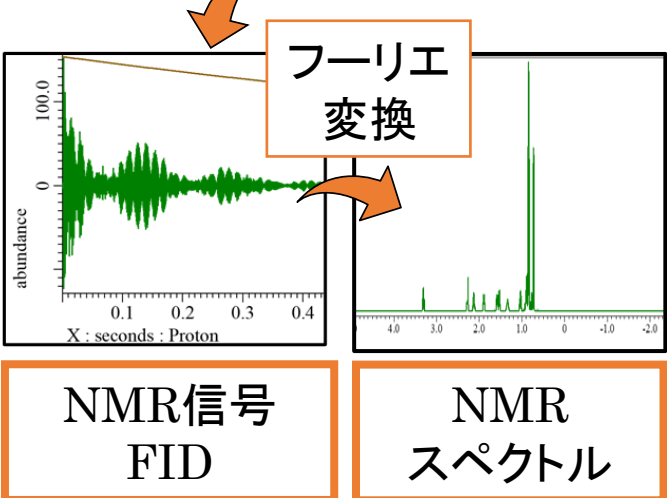
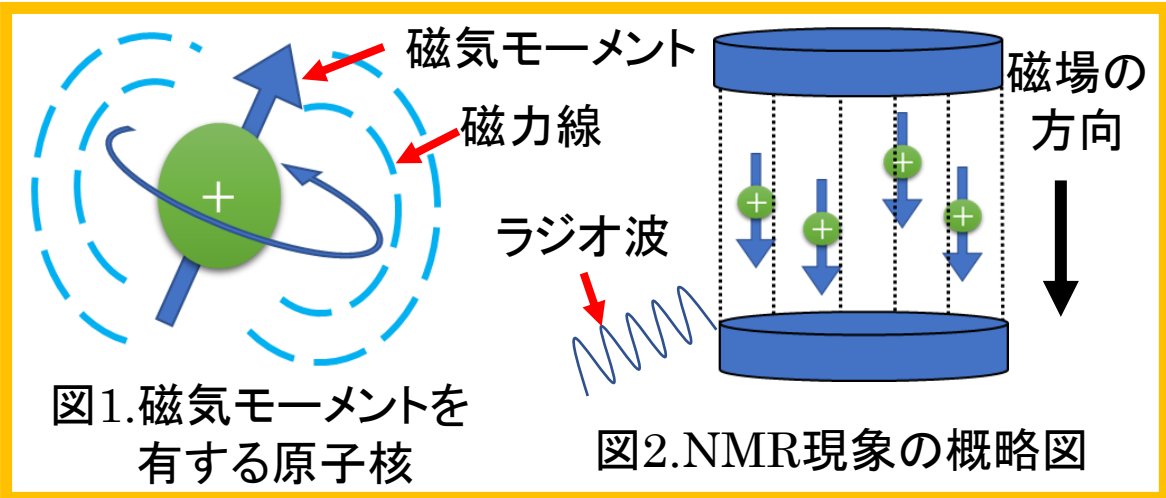
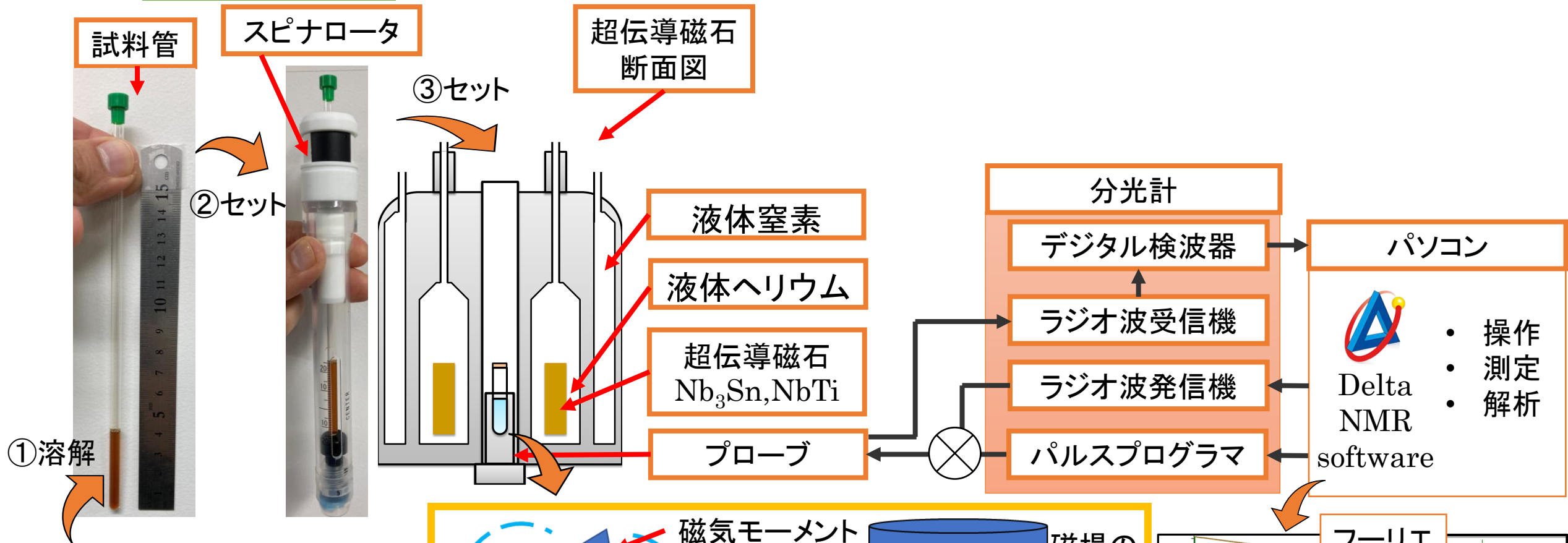
- 磁場の強さを ^1H の共鳴周波数 (MHz) で表す。
(例) 約 9.4 T \rightarrow 400MHz
(1T = 10^4 gauss)
- 内部に液体ヘリウム、液体窒素の槽がある。

プローブ

- ラジオ波の送受信を行う。
- 5mm試料管用プローブが一般的
- 試料管サイズは1,3,10mmなどもある。
- その他、様々な用途のプローブがある。
例) 三重共鳴、高勾配磁場印加、など



NMRの概要



② サンプル準備 . . . NMR試料管



180mm
200mm

5mm

写真1.NMR試料管

株式会社 シゲミ SHIGEMI

メールのお問合せ FAX 042-622-0937

HOME 会社概要 ご注文方法 アクセス お問い合わせ ENGLISH PAGE

HOME > 高性能NMRサンプルチューブ

高性能NMRサンプルチューブ

材料にはほう珪酸ガラスを発明したShott氏の起こした会社Shott社のDURAN（最高の性能）とPYREXを使用しております。すべて手作業で一本一本、外径はセンチレス研磨、研磨、内径は真空成型をしておりま。当社の内厚は薄肉とは呼んでいませんが、海外メーカーのスペックに合わせてと厚さはThin wallです。

高性能 5mm NMR サンプルチューブ

肉厚 : Thin Wall (0.3725mm) 材質 : ASTM Type1 Class A

全長 180mm・200mm

外径 5mm

内径 4.22mm

材質 DURAN*

型式	寸法 (mm)		公差 (μm)		肉ムラ	種別	価格 (1本)	1箱入数
	全長	外径	内径	真直度				
PS-001-7	180	4.965 +0.005 -0.010	4.220 +0.01 -0	10	5	超精密	2,090 円	20 本
PS-001-8	200	4.965 +0.005 -0.010	4.220 +0.01 -0	10	5	超精密	2,145 円	20 本
PS-002-7	180	4.965 +0.005 -0.010	4.220 +0.01 -0	15	10	精密	1,760 円	20 本
PS-002-8	200	4.965 +0.005 -0.010	4.220 +0.01 -0	15	10	精密	1,815 円	20 本
PS-003-7	180	4.965 +0.005 -0.010	4.220 +0.01 -0	15	20	スタンダード	1,540 円	20 本

042-624-2207

【電話対応時間】9:00～16:00【受付日】土、日、祝日
電話対応時間外はお問合せフォームをご利用下さい。

平成21年度日本化学会 科学技術有功賞 受賞

株式会社シゲミのwebサイトより

◆ 特徴と試料管選択時の注意点

- 5mm幅の試料管を利用することが一般
- 用途に合わせて試料管を選択する。
 - 例1) 薄肉NMR試料管 → 感度向上
 - 例2) 同軸NMR試料管 → サンプルと溶媒を混ぜたくない
 - 例3) 石英製試料管、テフロン製試料管 → ^{29}Si , ^{11}B などの試料管由来の信号が出ない。
 - 例4) 磁化補正型マイクロセル、スパーサー → 液量を減らした際の分解能低下を低減
- ディスポ(使い捨て)試料管は廉価だが反り、歪みがあり、分解能に影響を及ぼす場合がある。

② サンプル準備・・・NMR試料管



Applications note NM200007

高磁場装置は試料管の等級に注意

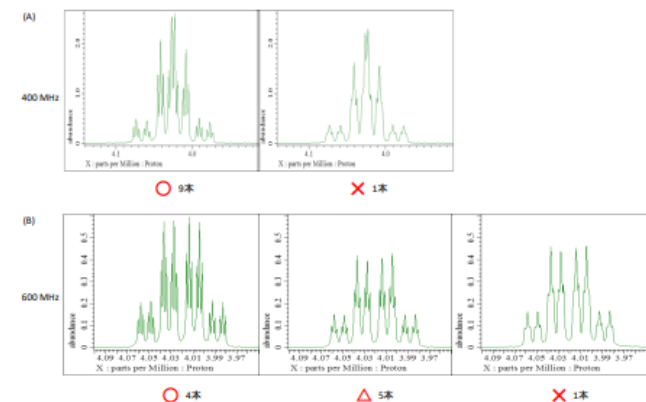
関連製品: 核磁気共鳴装置(NMR)

等級の低い廉価な試料管の中には、反りが大きかったり、肉厚の均一性が低かったり、歪みが大きかったりするものがあり、分解能に影響を及ぼすことがあります。低磁場装置では、使い捨て試料管などの等級の低い試料管を用いても分解能には比較的影響はありませんが、高磁場装置では影響が顕著に現れることもあります。また、使い捨て試料管の場合、公称値に対して試料管が太いためにサンプルホルダに挿入できなかつたり、反対側に組み立てたサンプルホルダにセットしても緩かったりすることもあります。

等級の低い試料管の限界

使い捨て試料管が分解能に及ぼす影響を見るために、400 MHzと600 MHzの装置で測定して比較しました。サンプル溶液はあらかじめ調整し、使い捨て試料管10本に分注しました。グラジエントシムは磁場補正の反復回数を2回で行いました。

400 MHzの装置では、10本中1本の分解能が上がりませんでした(図A)。一方、この10本のサンプルを600 MHzの装置で測定したところ、10本中4本で良い分解能が得られましたが、5本はあまり良い分解能ではなく、1本は分解能の悪い結果となりました(図B)。同じ等級の試料管でも、分解能が上がるものも上がらないものがあります。また、400 MHzの装置で分解能が上がったからといって、600 MHzの装置でも上がるというわけではありません。試料管の歪みから生じる静磁場の歪みは磁場強度に比例します。磁場強度が大きくなるにつれ、試料管の歪みが分解能へ及ぼす影響が大きくなることに注意する必要があります。



同一サンプル10本の分解能 (A) 400 MHz装置1本の分解能調整の結果 (B) 600 MHz装置での分解能調整の結果

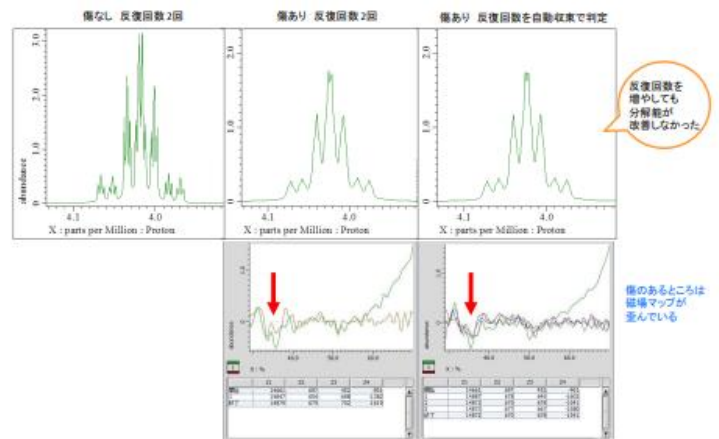
日本電子株式会社 本誌の記事内容が著作権に保護されています。本誌掲載の製品は外国産品及び国内産品の両方があります。輸出する場合、または日本国外に持ち出すときは弊社までお問い合わせください。 Copyright © 2020 JEOL Ltd.

良い分解能が得られなかった場合、磁場補正の反復回数を多くしたりグラジエントシミング後にオートシムやFIDシムによる磁場補正を追加したりすることで分解能を改善できる場合もありますが、改善できない場合もあります。すなわち、装置の磁場強度に合った精度の高い試料管を用いることが、安定して分解能の良いデータを得ることにつながります。磁場強度に対して適切でない試料管を用いると、分解能が確実に上がるとは言えなくなります。

同一試料について400 MHzの装置では分解能の良いデータが得られたのにそれより高磁場の装置では分解能が上がらない、という場合、上述のように試料管の等級が関係している可能性もあるのでご注意ください。ただし、等級の低い試料管だからといって、必ずしも分解能が悪くなるわけではありません。一旦試料調整してしまうと、試料管の等級が不明になってしまいがちです。分解能が上がらない原因として試料管の等級が疑われる場合は、試料管の変更を検討することをお勧めします。

傷の付いた試料管を用いた場合の分解能

精度の高い試料管であっても、傷が付いてしまうと磁化率が局所的に歪み、分解能が上がらない原因になります。下図中央のスペクトルは、傷の付いた試料管で測定したデータです。グラジエントシム条件は傷なしの場合(下図左)と同一ですが、分解能が上がっていません。Gradient Shim Toolを使ってシミングすると、磁場補正時の磁場マップ(下図下段)を見ることができます。この図から、傷のあるところでは磁場マップが歪んでいるのがわかります。磁場補正の結果が収束するまで反復回数を増やしても、分解能は改善しませんでした(下図右)。試料管に傷が付いてしまったら、基本的には試料管を交換することを強くお勧めします。常に良い分解能を得るためには、精度の低い試料管や傷の付いた試料管を、精度の高い試料管と混ぜないように注意することが重要です。



傷が影響を及ぼす

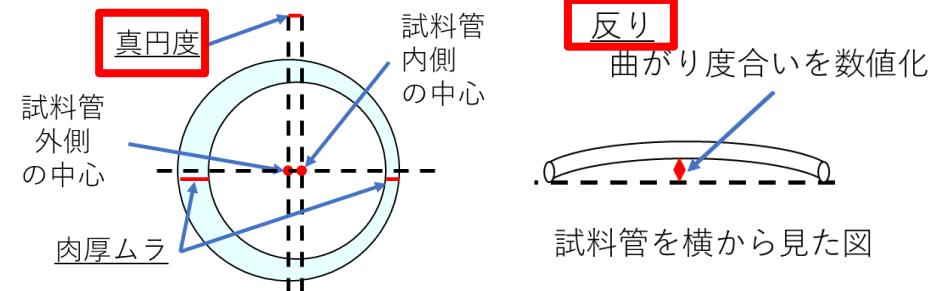
(左) 傷なし試料管、磁場補正反復回数2 (中) 左のデータで測定後に試料管に傷を付けた。磁場補正反復回数は傷なしの時と同じ2回。(右) 中央のデータと同一サンプル。磁場補正反復回数を自動収束で判定し回数を増やした。

Copyright © 2020 JEOL Ltd. この資料は口頭で伝えられた内容、印刷された資料、ウェブサイト上の情報、またはその他の方法で提供されたものではありません。輸出する場合、または日本国外に持ち出すときは弊社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社

本社 総務課 東京 東京都千代田区千代田1-2 TEL: (042) 542-1111(代表) FAX: (042) 540-2323
www.jeol.co.jp 80-8001-80 14001 総務課

大阪支店 TEL: (03) 6202-3004 FAX: (03) 6202-3000 茨城支店 TEL: (03) 6202-3000 FAX: (03) 6202-3000
福岡支店 TEL: (03) 6202-3007 FAX: (03) 6202-3007 仙台支店 TEL: (03) 6202-3000 FAX: (03) 6202-3000
札幌支店 TEL: (03) 6202-3007 FAX: (03) 6202-3007



NMR試料管選択時の注意点

- 1) 真円度(肉厚ムラ)、反りの小さい良質なものを選ぶ
 - 真円度が小さいとシム調整の時間短縮になる
 - 反りが小さいとサイドバンドの抑制やシム調整の時間短縮になる
 - プローブ内RFコイルへの接触リスクも低減
- 2) 汚れ、キズ等のないきれいなものを選ぶ
 - 汚れを洗浄し完全に乾燥させる
 - 試料管表面のキズ、欠けはシム調整を困難にする場合もある

高磁場装置は試料管の等級に注意, JEOL アプリケーションノート, NM200007 より

② サンプル準備・・・重水素溶媒

重水素溶媒・・・溶媒中の軽水素 ^1H を重水素 $^2\text{H}(\text{D})$ に置換したもの。高価である。

利用目的

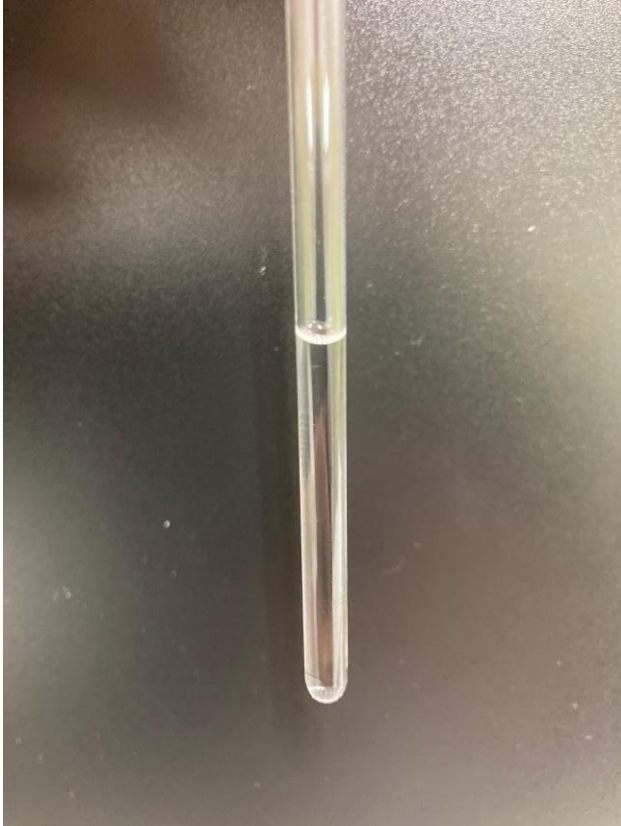
- 軽水素溶媒を利用すると、溶媒由来の ^1H が巨大になり、サンプル由来の ^1H が観測できない。
- NMRロックのため

溶媒	沸点(°C)	融点(°C)	$\delta_{^1\text{H}}$ (ppm)	$\delta_{^{13}\text{C}}$ (ppm)	備考
CDCl_3	62	-64	7.24	77.0	保管中に塩酸を発生させることがある。
D_2O	101.4	3.8	4.67	—	OH,NH基は重水素置換で消失
CD_3OD	65	-98	3.30 ,4.78	49.0	同上
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	57	-94	2.04	29.8	分解能の良いスペクトルが得られる。
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	189	18	2.49	39.5	試料の回収が面倒
C_6D_6	80	5	7.15	128.0	環電流効果による溶媒効果が大きい

- 「冷暗所での保管」など、各溶媒に最適な管理を行う。
- 多量の溶媒は開封直後に小さなアンプルに小分けしておくことはサンプリング時の溶媒汚染対策として(水の混入等)有効。
- 微量サンプル ^1H 測定等はアンプルで販売されているものを利用すると安全。



② サンプル準備・・・NMR試料作成

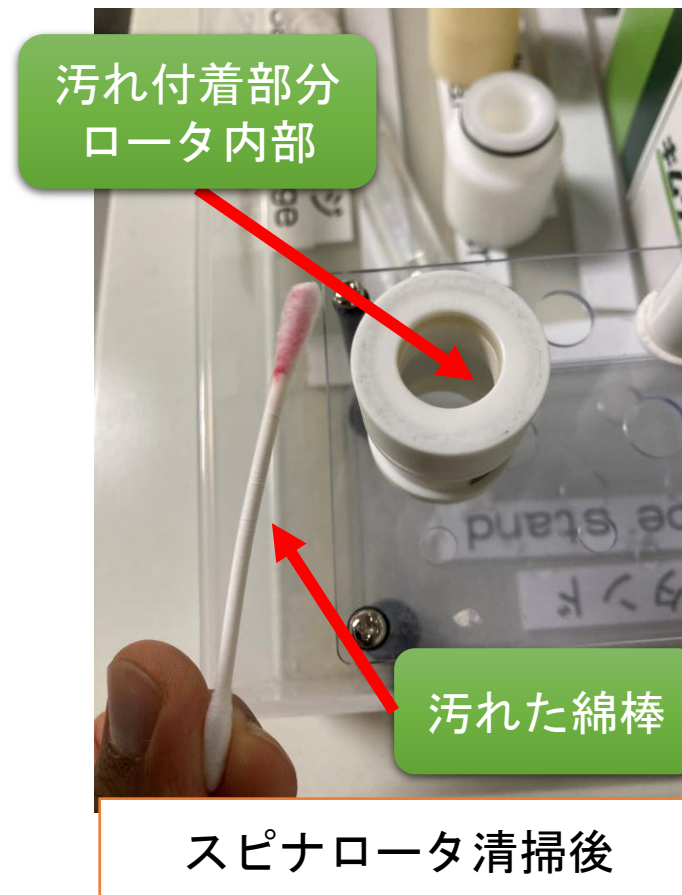


NMR試料作成における注意点

- 試料を均一に溶かす。
濃度の濃淡を作らない
濃度を適切に調整
粘性が高い場合、ヒーター加熱等で均一度を高める。
不溶物は取り除く
- 不純物の除去
有機ラジカル、金属イオンなどは分解能低下の原因に。
溶媒の水分や酸による試料への影響
- 液量、液高を一定に揃える
液量、液高の測定中の変化は分解能に影響する。
試料管を封管すると溶媒揮発による液量変化を防止可能

② サンプル準備・・・スピナロータの取り扱い(北大の事例)

スピナロータを清潔に利用することをお勧めします。
以下の写真は北大工学部の共用NMR施設の事例です。



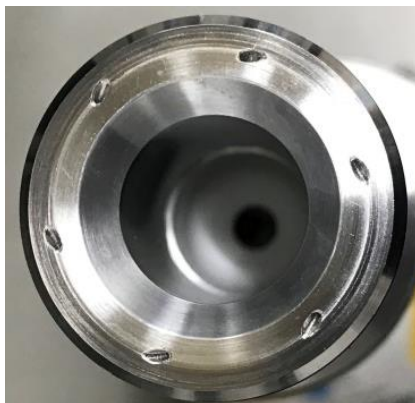
② サンプル準備・・・プローブ汚れのNMRスペクトルの分解能への影響



プローブ

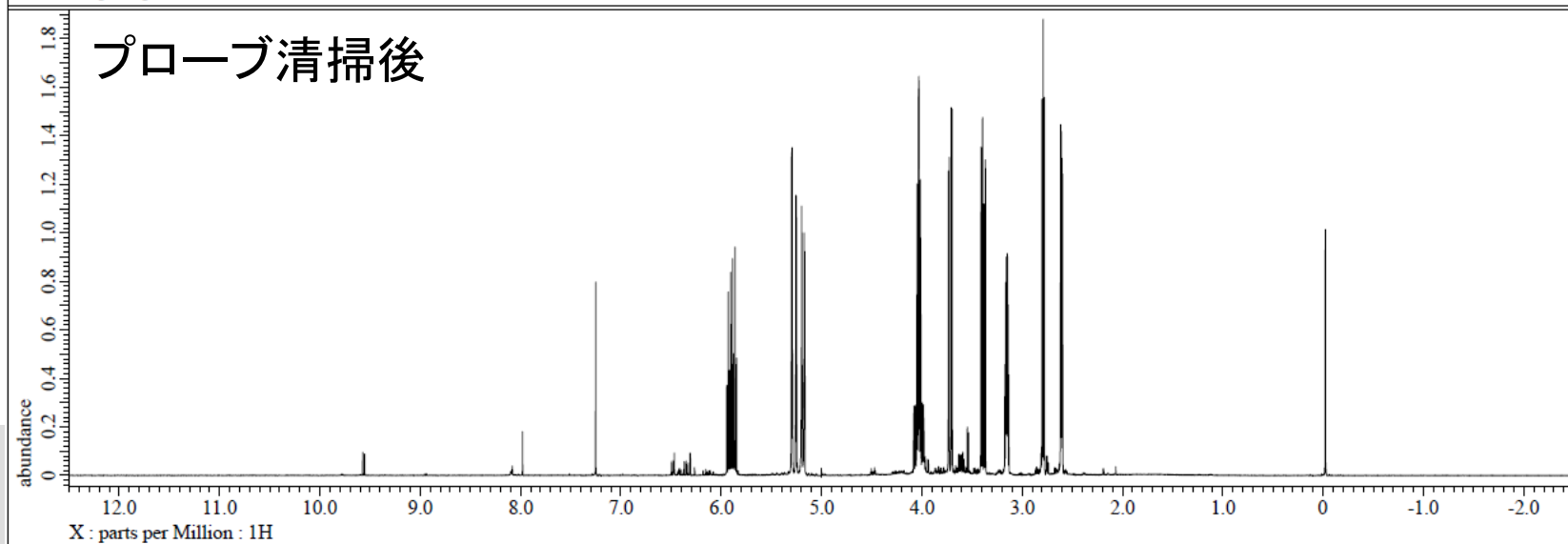
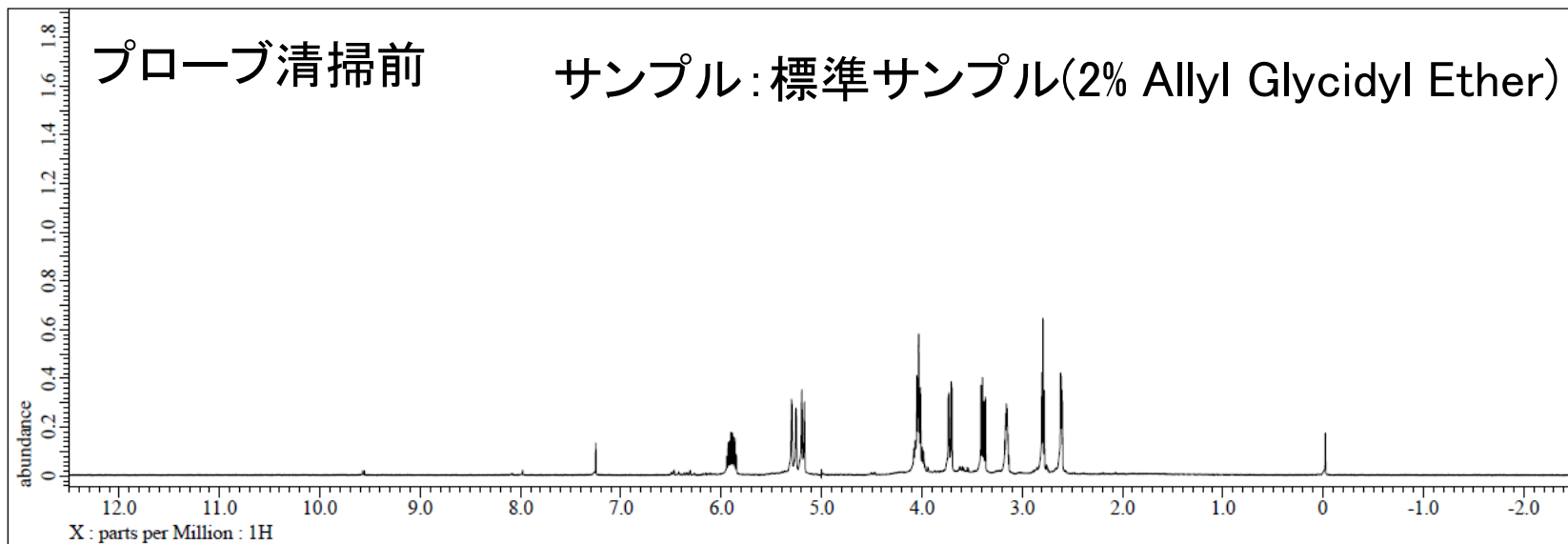


清掃前



清掃後

シム調整 → オートで測定



③ 装置調整・・・NMRロック

NMRロック・・・測定中の超伝導磁石の磁場、ラジオ波の経時変化を重水素核(^2H)などのシグナルを利用して補正する機構

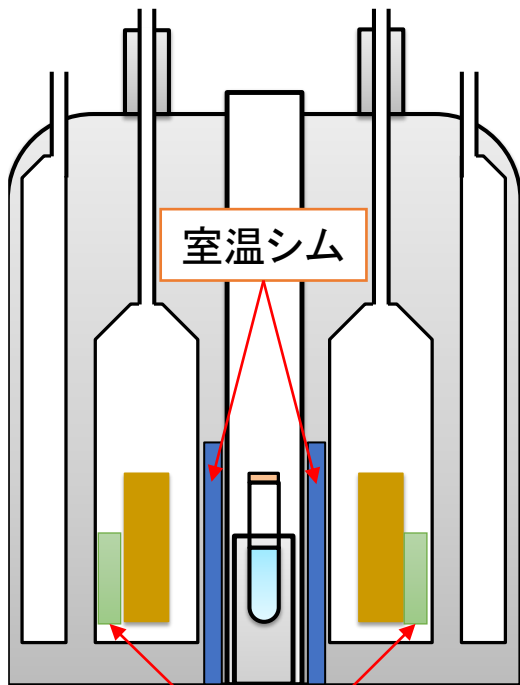
The screenshot shows the NMR software interface. On the left, a list of solvents is displayed, with 'NONE' selected. A red arrow points to this list with the label '① 溶媒リスト'. Below the list, a red box contains the text 'Sawtooth への切り替え' (Switch to Sawtooth). In the center, a red box contains the text '② オートロック ※普段使いではオートロックを利用' (Auto-lock ※ Use auto-lock in normal use). At the bottom, the 'Sawtooth' control panel is shown, with a red box around the 'AUTOLOCK' button and a red arrow pointing to it.

The screenshot shows the 'Sawtooth' control panel. A red arrow points to the waveform plot with the label 'Sawtooth'. On the right, a red box highlights the '実行' (Execute) button and the parameter settings: Gain 28, Level 120, Phase 315.0[deg], Z0 -1.202[kHz], and 掃引幅 4. A red arrow points from this box to the text below.

- Gain
ロックレシーバー(受信機)のレシーバーゲイン
数値を大きくすると信号とノイズの両方が増幅される。
- Level
ロックシグナル観測パルスの出力の強さ
数値が大きすぎる → 飽和して不安定になる。
数値が小さすぎる → ロックがかかり難くなる。
- Phase
ロックシグナルの位相。シグナルが最大となるように調整する。
- 掃引幅
数値が4でシグナルを検出しているとオートロックがかかる。

③ 装置調整・・・シム調整

超伝導磁石 断面図



超伝導シム

シム調整・・・試料管周辺の局所的な磁場の補正を行うこと。室温シムに流す電流調整。垂直方向(Z1,Z2など)、水平方向(XY)を試料毎に最適化すると分解能が向上する。

オートシム

- ・ロックシグナルが最大になる補正值を自動で探す機能

グラジエントシム

- ・磁場勾配を利用し、測定試料の磁場分布を測定し磁場分布が平坦になる補正值を計算で求める

Z1	Z2	Z3	Z4
95.14[Hz]	-40.36[Hz]	56[Hz]	-59.14[Hz]
+5x +10x +50x	+5x +10x +50x	+5x +10x +50x	+5x +10x +50x
-5x -10x -50x	-5x -10x -50x	-5x -10x -50x	-5x -10x -50x

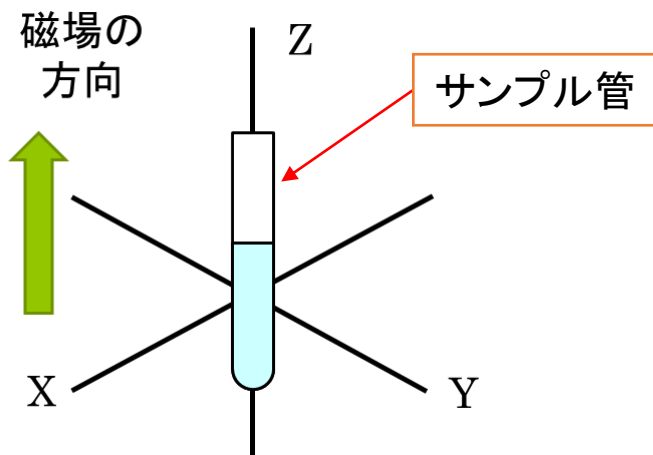
グラジエントシム+オートロック
※このボタンを押すだけで、「シム調整+オートロック」を行ってくれます。

シム調整を手動で行う際に利用する

標準試料で分解能を最適化させた際のシムファイルを保存しておくと自動調整機能を利用したルーチン測定を円滑に行えます。



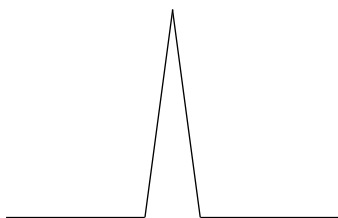
③ 装置調整・・・シム調整



標準試料による分解能調整方法

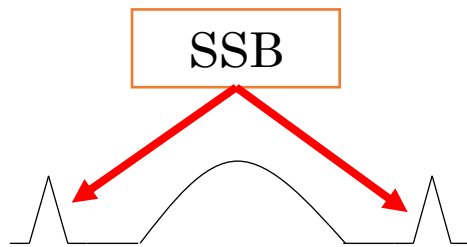
- 1) 液量4cmの標準試料を用意する。
 - 液量は分解能に大きな影響を与える。
(低沸点溶媒の場合、封管すると液量変化を防止できる。)
 - 可能であれば、溶媒に合わせて数種類の標準品を用意
 - 分子量があまり小さくなく、シグナルがシャープ
 - 安定で分解しにくい
- 2) ロックシグナル強度が最大となる補正項(Z1-Z3など)を探す。
 - 分解能の良否は、実際にスペクトルで確認する。
 - 標準試料でロックシグナルの値が最大値を示しているも、テトラメチルシラン(TMS; $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)などのピークが分裂していれば、シムを再調整する。

シム条件が適切



シグナルが
シャープに！

シム条件が不適切

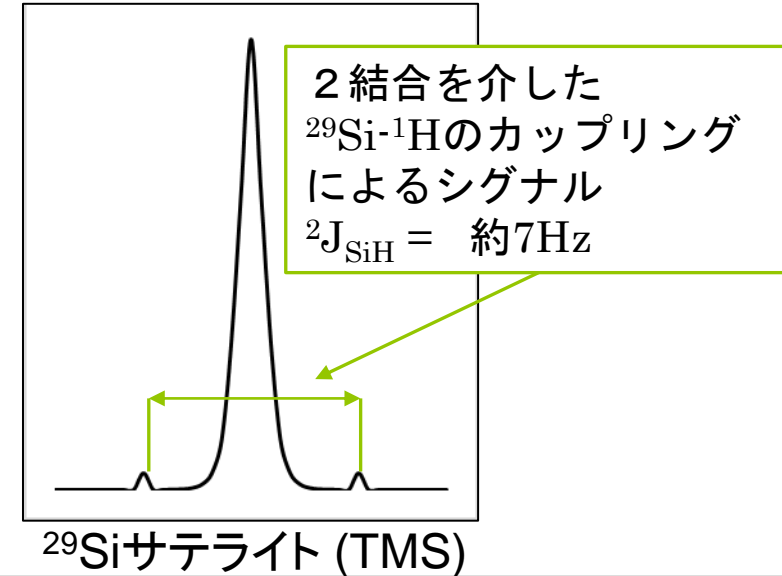
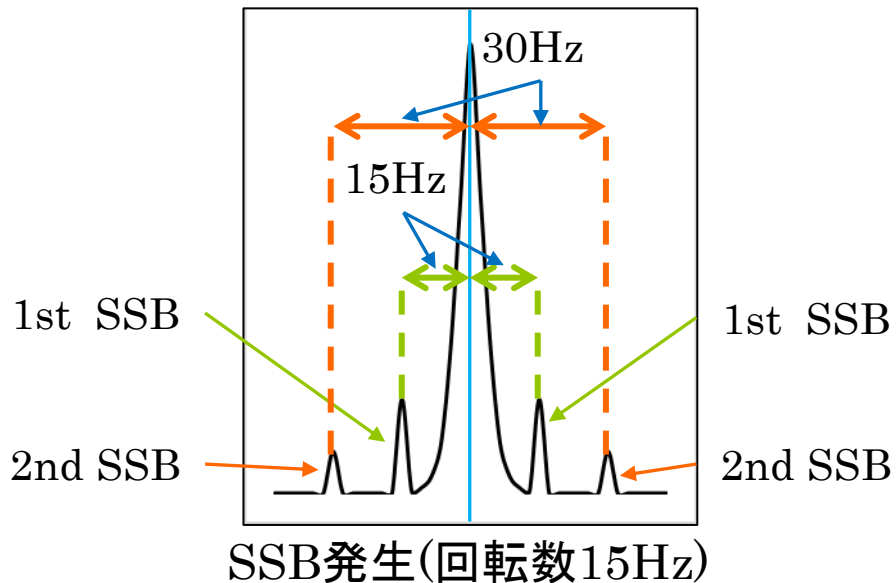


シグナルが
ブロードに！

③ 装置調整・・・シム調整

スピニングサイドバンド(SSB)の発生。

- 試料管回転により発生し、回転を停止すると消失
→ ノンスピンで水平方向(X,Y)のシム調整を試す。
- シグナルに対して左右対称に発生する。
例) 回転数15Hzの場合→ 1_{ST} SSB ±15Hz 2_{nd} SSB ±30Hz
- 分解能が良好な場合は、カップリングによるシグナルが観測される。
これはSSBとは異なる。(回転数に依存しない)



③ 装置調整・・・シム調整

シム調整前



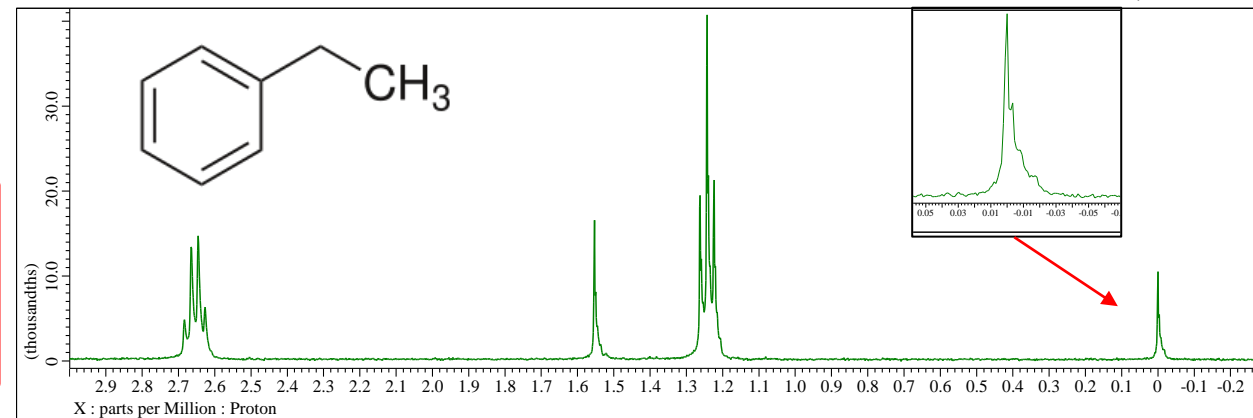
Lock信号メータの数値が最大となるシム値を探す。

シム調整後

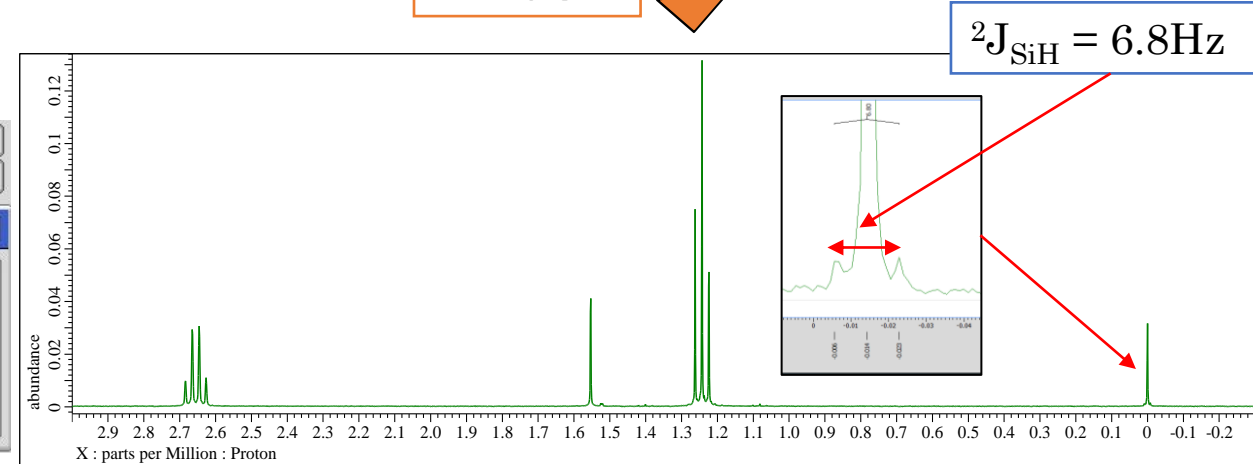


標準試料: 0.1%Ethylbenzene

TMSのピーク



シム調整



LOCK信号メータの数値がこれ以上大きくなると判断してもTMS等のシグナルの分解能が悪ければ、更に分解能調整を行う。



③ 装置調整・・・チューニング

チューニング・・・測定対象核の周波数にコイルを同調させること。
 チューニングが合っていないと、感度低下の原因になる。
 また、 ^{13}C 測定時の広帯域デカップリング効率が低下する。

サンプルの溶媒、塩濃度、測定温度を変えた場合 → チューニングを取りましょう！！

溶媒	比誘電率
CDCl_3	4.8
D_2O	80.2
CD_3OD	33.0
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	21.0
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	47.2
C_6D_6	2.3

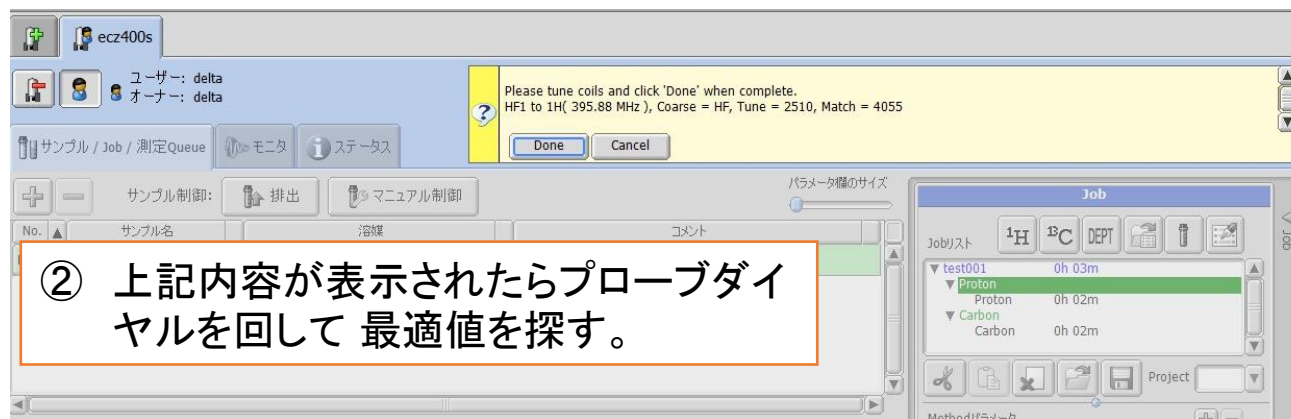
- 1) 試料溶液の比誘電率により周波数が変化する。
 - 比誘電率は溶媒、塩濃度、溶媒温度により異なる。
 - 塩濃度が高くなるとチューニングが合わせ難くなる。
- 2) チューニングが不適切だと、感度低下の原因に！
 - マルチパルス測定では、パルス幅の誤差が累算される。
- 3) チューニングとシム調整の操作順番は気にしなくて良い。
- 4) オートチューニングユニットがあれば、自動調整してくれる。

③ 装置調整・・・チューニング

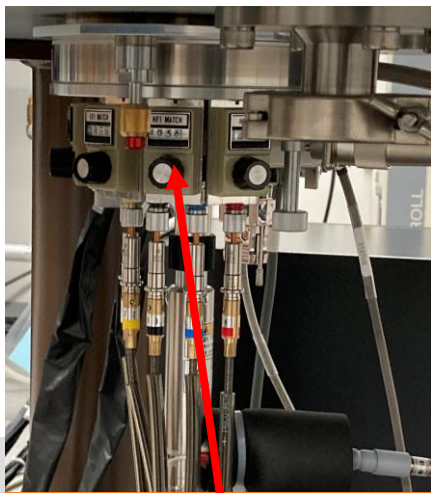
オートチューニングユニットが使えない場合(1D NMR測定時)



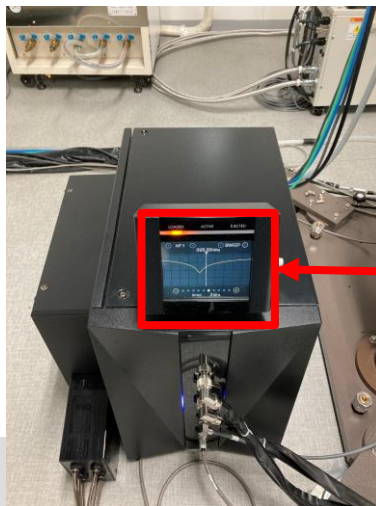
① force_tuneをチェックして「測定登録」をクリック。



② 上記内容が表示されたらプローブダイヤルを回して最適値を探す。



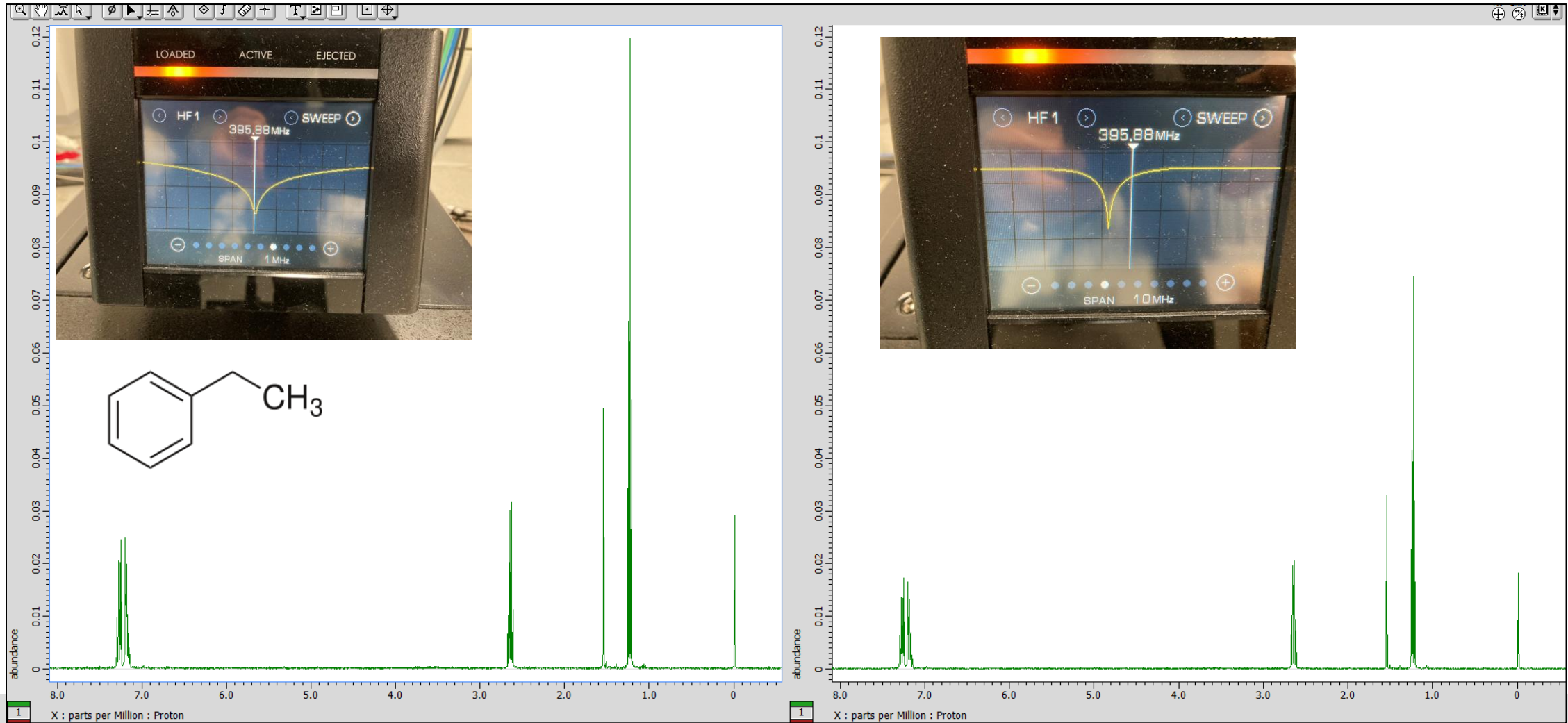
プローブダイヤル



黄色の線幅がシャープになり、ピークトップが白線と重なる条件がベスト。

③ 装置調整・・・チューニング

標準試料: 0.1% Ethylbenzene



引用文献

- 『北大・JEOL 第1回NMR技術演習セミナー』 溶液NMRのキモ,朝倉克夫(日本電子株式会社)、2016
<https://altair.sci.hokudai.ac.jp/facility/nmr/ICT.html>
- 分析化学実技シリーズ機器分析編・3 NMR , 田代 充・加藤 敏代,(公社)日本分析化学会
- これならわかるNMR「そのコンセプトと使い方」,安藤喬志・宗宮創,化学同人



補足 北海道大学大学院理学研究院 極低温液化センター

北海道大学理学研究院 極低温液化センター
 Hokkaido University Faculty of Science Liquid Helium Center
 〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目
 TEL (+81) 011-706-3830
 Kita 10 Nishi 8, Sapporo 060-0810, Japan

極低温液化センター	<p>◆お知らせ◆</p> <p>2021/6/23 「令和3年度の寒剤供給価格について」 6/23日の運営委員会にて本年度の寒剤供給価格が決定され次のようになりました。 ヘリウムは1リットルあたり基本料330円+損失ガス補充料となります。 液体窒素は1リットルあたり1回の供給につき予冷基本料540円+供給量1リットルにつき100円 または小口（20L以下容器）専用レーンで汲み出すと予冷基本料込みで1リットルあたり110円となります。</p> <p>2008/07/01 液体窒素自動供給室利用者講習について 随時受付していますので、液化センターにお問い合わせ下さい。</p>
液体ヘリウム	<p>◆更新情報◆</p> <p>2021/06/09 系統図を更新しました。</p> <p>2019/05/08 安全講習会資料を令和元年度版に差し替えました。</p> <p>2018/04/09 オンライン予約システムマニュアルを更新しました。</p> <p>2013/04/08 液体窒素供給システムマニュアルを更新しました。</p>
液体窒素	<p>★お知らせ・更新情報</p> <p>★沿革と目的</p> <p>★利用規程</p> <p>★アクセス</p> <p>★液体ヘリウムの利用について</p> <p>★オンライン予約（学内限定）</p> <p>★予約状況の確認（学内限定）</p> <p>★供給実績の確認（学内限定）</p> <p>★液体ヘリウム回収率（学内限定）</p> <p>★系統図</p> <p>★デリバリーポイント</p>
申請書類・マニュアル・資料	<p>★各種申請書類</p> <p>★取り扱いマニュアル</p> <p>★安全講習資料・その他資料</p>
安全教育・講習	<p>★安全講習</p> <p>★LN2自動供給室利用者講習</p> <p>★安全講習について</p>
関連リンク	<p>★学内・他大学・研究機関</p>

ご意見・ご要望・お問い合わせ等は電話または[メール](#)でどうぞ！

Copyright(C) Hokkaido University Liquid Helium Center. All Rights Reserved.

YouTube ^{JP}

検索



北海道大学大学院 理学研究院 極低温液化センター
**貴重なヘリウムのリサイクルで
 実験科学を支える**

貴重なヘリウムのリサイクルで実験科学を支える（北海道大学 理学研究院 極低温液化センター）

129 回視聴 • 2022/02/01

👍 11
🗣️ 低評価
🔗 共有
📄 オフライン
📌 クリップ
🔍 保存
⋮