

最近の高分解能核磁気共鳴装置の進歩とその応用

——(I) 高磁場万能形核磁気共鳴装置(R-22)の特徴と応用——

Recent Progress and Applications of High Resolution NMR Spectrometer

——Features and Applications of High Field Universal Type
NMR Spectrometer R-22——

内 海 由 春* 青 木 信 彦*
Yoshiharu Utsumi Nobuhiko Aoki
藤 枝 邦 美* 中 田 俊 明*
Kunimi Fujieda Toshiaki Nakata

要 旨

Purcell と Bloch による核磁気共鳴現象(NMR)の発見⁽¹⁾⁽²⁾以来 25 年を経た。その間この量子力学的原理に基づく分析手法は、一方において化学構造の解析手段として、他方では物性研究の手段としてめざましく発展してきた。前者ではおもに高分解能 NMR が、後者ではパルス NMR が多く使用されるが、本文は題記のとおり高分解能 NMR について報告する。

分析手段としての装置は当初主としてバリアン社(アメリカ)によってリーダーシップがとられたが、その後各社が加わり、装置も多様化した。水素核共鳴周波数は 30 MHz に始まり、40 MHz, 60 MHz, 90 MHz, 100 MHz さらに 220 MHz と進展した。

この分析装置の技術的な要点は、超均一磁場の発生、磁場の強度と均一性の安定化、微弱信号検出および表示法であり、磁場発生およびエレクトロニクスの両技術が組み合わされて初めてすぐれた分析装置となる。数少ない超伝導コイルによるものを除き、90 または 100 MHz の全核種用の汎用形と、60 MHz の単能装置(主として水素核用)に二分化される方向にあり、こうした要望にこたえたのが、それぞれ R-22 形および R-24 形高分解能核磁気共鳴装置である。

日立高分解能核磁気共鳴装置の特色はすべて永久磁石によるものであり、R-22 形は高磁場のものとしては世界唯一(ゆいいつ)である。

他方、操作の煩雑と高価さが、赤外分光光度計に匹敵するまでの普及を妨げていたが、技術的な工夫改良により障害を克服し斬新(ざんしん)な普及形装置として完成したのが R-24 形である。

以下にこれらの装置の概要を報告する。

(なお、本論文は次の「簡易形高分解能核磁気共鳴装置(R-24)の特徴と応用」にも関連があるので、あわせてご参照願いたい。)

1. 緒 言

核磁気共鳴現象の発見後 10 年を経た 1956 年に、Arnold⁽³⁾ が共鳴線の位置や形が分子構造と密接な関係を持つことを明らかにして以来、核磁気共鳴装置は現在の最も有力な化学分析装置の一つとして急速に発展した。

装置の進歩はまず、高感度とすぐれたスペクトル分解能への要求から磁場強度の増大と磁場均一度の向上に沿って発展し、現在では水素核共鳴周波数で 90 MHz (21,100 G), 100 MHz (23,000 G) 帯のものが、汎用形装置の主流を占めてきている。

機能的な面では、フッ素、磷、炭素などへの測定核種の拡大、NMR コントロール法による磁場強度の精密制御技術の進歩と相まって、スピンドカップリングや INDOR 法など核間スピン結合を、より微細に分析する手法の開発や、水素核広幅スピンドカップリング、信号平均化装置、さらにはフーリエ変換法などを用いて炭素同位元素 C-13 のきわめて微弱な共鳴信号を検出する手段の開発など多面的な発展をしている。

しかし装置の複雑さと、操作の煩雑さなどからいまだ大方の化学研究者の期待にじゅうぶんにはこたえていないというのが実情であった。

恒温に保持した永久磁石が操作容易な装置を作るのに最適であることは、以前に Jackmann⁽⁴⁾ が指摘したところであるが、R-22 は永久磁石の安定な磁場をじゅうぶんに活用して、操作容易な高性能 NMR 装置を実現することをねらったものである。

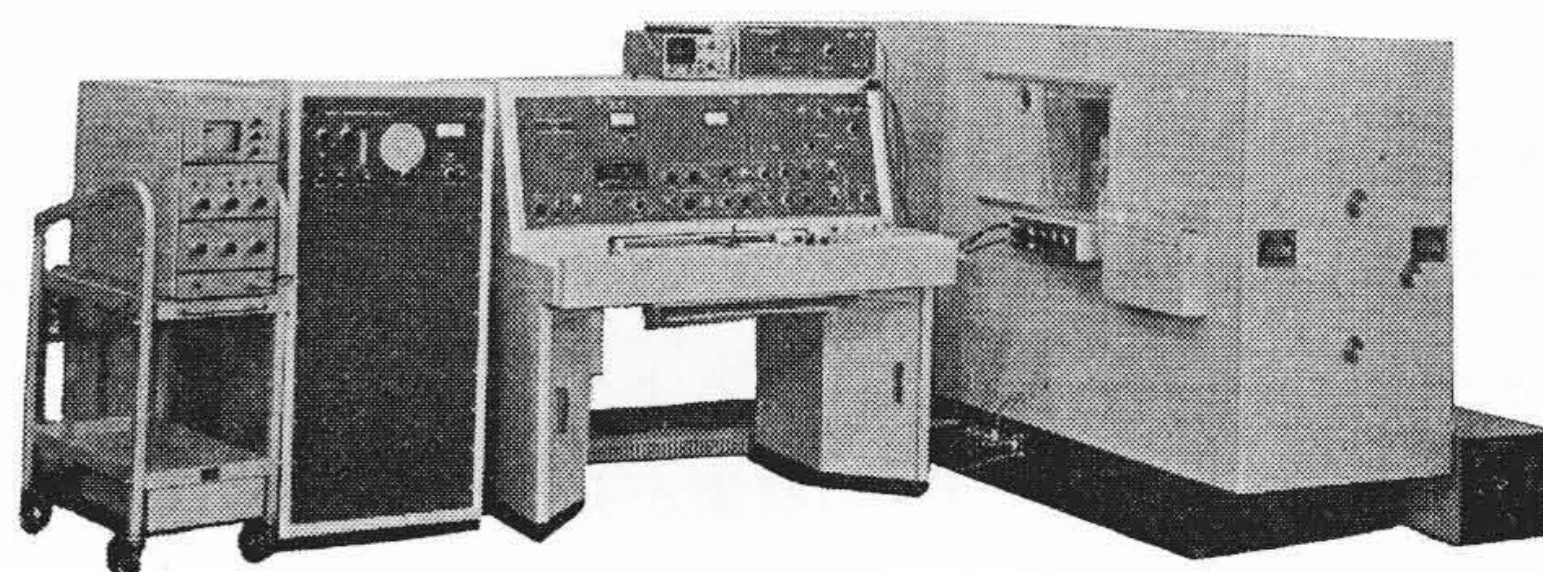


図 1 R-22 形高分解能核磁気共鳴装置

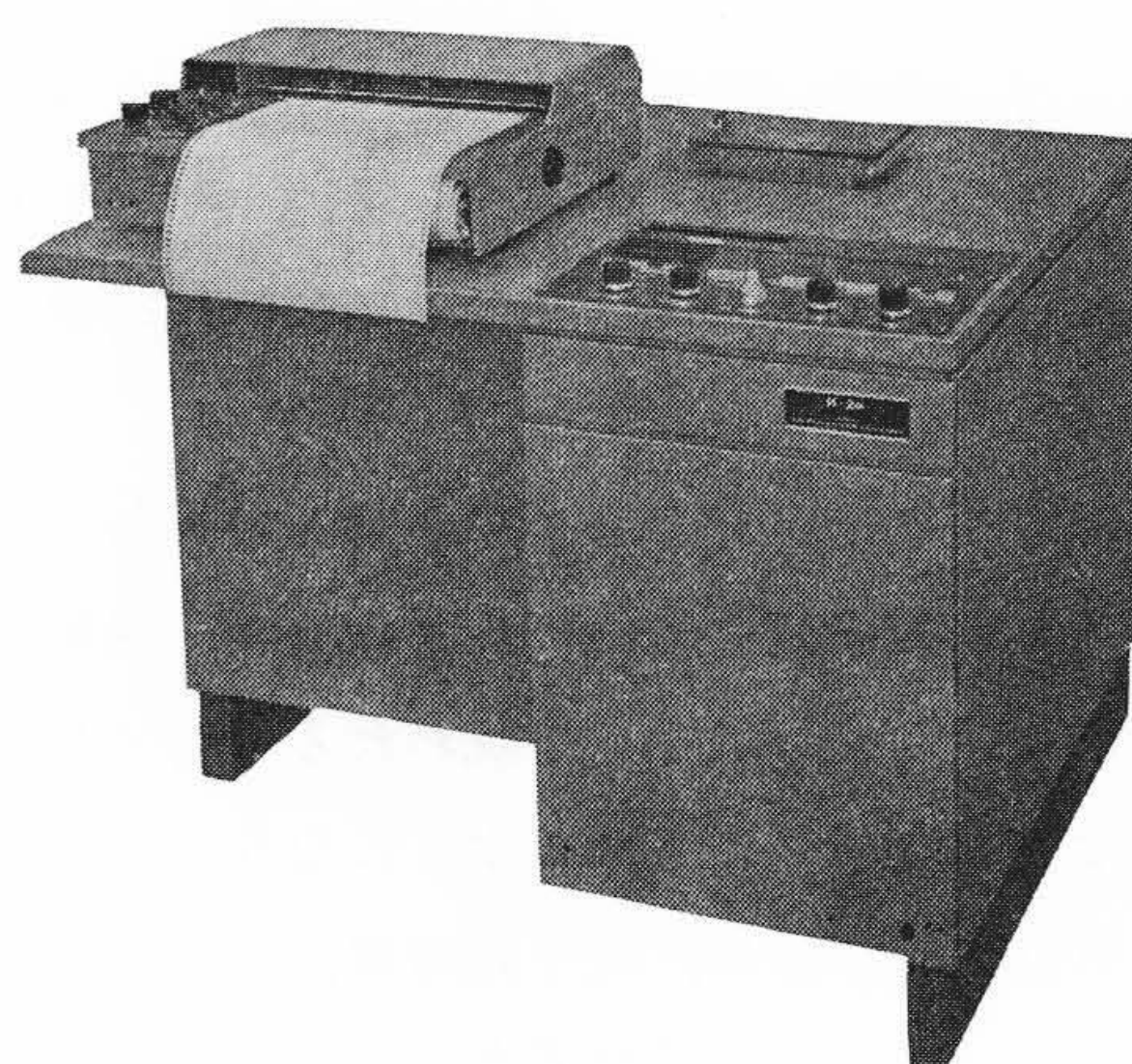


図 2 R-24 形高分解能核磁気共鳴装置

* 日立製作所那珂工場

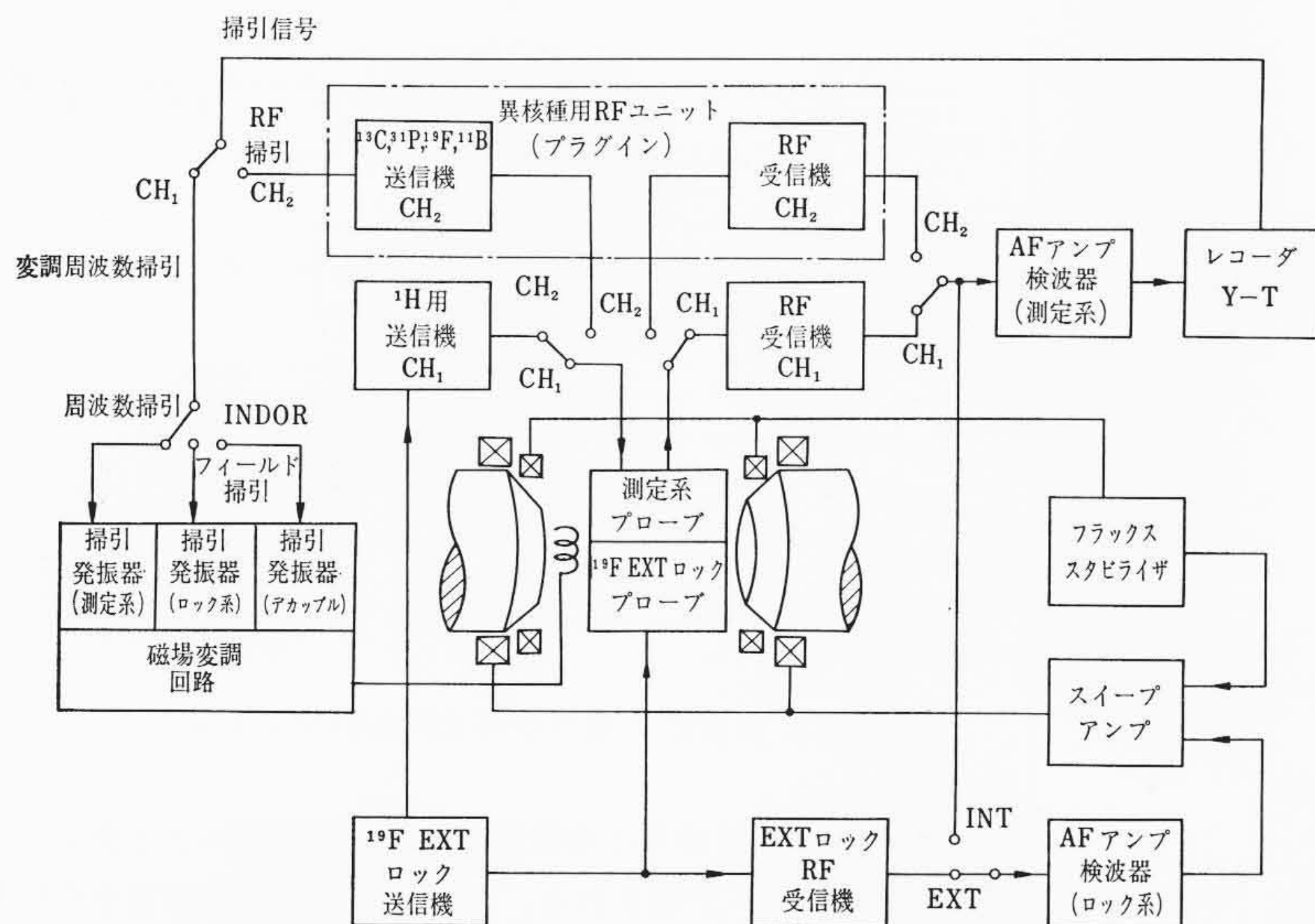


図3 R-22 測定システム

しかし同時に、これまでに開発された応用測定の手段のほとんどすべてを備えた万能形である。以下この装置の概要、基本性能および応用測定例について述べる。

2. 装置の構成と特徴

内部に発熱源を持たない永久磁石は精密な温度制御が可能であり、 2×10^{-4} の温度安定性により、 $4 \times 10^{-8}/\text{h}$ の磁場安定を得ている。これがすぐれた操作性の源泉となっている。常に信号を見失うおそれのないことが、被測定試料中の基準信号を用いて磁場制御を行なう INT ロックの操作を容易にし、また磁場分布が安定であることが外部試料の共鳴信号で磁場制御を行なう EXT ロックの性能を保証している。EXT ロックの性能の安定性は C-13 共鳴の測定などで長時間積算による S/N 改善を必要とする場合に特に効力を発揮する。

2.1 磁石部

磁石材料は異方性アルニコ (日立 HIMAG II) でエネルギー積は $7.2 \times 10^6 \text{ G Oe}$ である。

Ugrin, Sparac 氏⁽⁵⁾の方法に、60 MHz 磁石の経験値による補正を加え、最小重量で所要磁場を得るよう、磁石形状の設計を行なった。

磁石材からの磁力線をしぼり、磁場むらをなくすのに効果があるポールピースには日立製作所日立研究所で開発した Fe-Co 系特殊合金を採用した。一般に 90~100 MHz 用 NMR 磁石のポールピースは Fe-Co 材が使用されているが、21,000 G から 23,000 G に至る μ の大きさは 200 から 20 と急激に低下している。このことから永久磁石の特長を生かし、最終の総合性能を重視すれば、10% の磁場減の犠牲を払ってもポールピースの μ 低下の少ない磁場を使用するほうが得策であるとの純技術的判断に立ち、ブルッカ社 (西ドイツ) でも採用しているところの 21,100 ガウス (90 MHz) に設定した。

磁石自身は設定温度 35°C の恒温槽で $35^\circ\text{C} \pm \frac{1}{100}^\circ\text{C}$ 以下に押えることにより、磁場の安定性、ポールピース間隙 (かんげき) の磁場分布安定性を得ている。

磁石の均一度は 5 mm の試料に対し、Golay 氏の発明⁽⁶⁾による電流シム (Golay coil) で補正を行ない、さらに試料回転による平均化の効果も合わせて、磁場均一度は 3×10^{-9} 以上である。また C-13 を長時間測定して良質のデータが容易に得られる。

2.2 検出プローブ

プローブは検出コイルを巻いたガラススリーブとその外周を包むパイレックスガラスのデュワ管で構成され、スリーブ内に被測定試

料管がそう入される。試料管そう入部と磁石ポールピース面とはデュワ管で隔てられており、熱的にしゃ断されている。さらにプローブはアルミブロックを切り出して作られたフレームに組み込まれ、フレーム内部に導水管がくり抜かれ、磁石と同一温度に制御された恒温水を循環させて、試料と磁石間の断熱をいっそう完全にすることができる。このような構造によって、磁石に熱外乱を与えることなく、デュワ管内に所要温度のガスを通じ、 -100°C から $+200^\circ\text{C}$ の間の位置の値に試料温度を設定し、測定を行なうことができる。

照射コイルはデュワ管の外壁に検出コイルと直交する向きに巻かれるいわゆるクロスコイル法を採用している。

検出コイルはプローブ首部に導かれ、整合回路を介して RF プリアンプに接続される。プリアンプには高周波トランジスタを使用し、雑音指数 2~3

dB の低雑音特性を持っている。

2.3 測定システム

図3は測定システムブロック図である。共鳴を励起する送信機システムは、5 kHz を中心に $\pm 2 \text{ kHz}$ の範囲を可変できる3台の掃引発振器と 20 kHz の固定周波数発信器からなる変調信号発生器群と、4.7 MHz の高安定水晶発振器を共通のソースとして、通倍または合成により得た 90 MHz および 84.7 MHz の RF 送信機とで構成される。磁石の直流磁場と同一方向に低周波交流磁場を重畳して磁場変調を行ない、これと直交する方向に RF 磁場を照射する。測定には次式で共鳴条件が表わされる一次の上側帯波共鳴を利用している。

$$f_R + f_m = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma) \quad (1)$$

ここに、 f_R : RF 照射磁場の周波数

f_m : 磁場変調周波数

γ : 核種に固有の定数、磁気回転比

H_0 : 直流磁場

σ : 着目する核の化学シフト

(1) INT ロックモード

90 MHz RF 磁場照射と、3種の磁場変調と組み合わせて、3種の水素核を同時に励起する。

その共鳴の一つを磁場制御に利用するのが INT ロックである。これにより 0.1 Hz/h のきわめて安定なスペクトルが得られる。しかし、測定サンプル交換の都度 (つど) ロックがはずれること、測定信号と近い位置に必ず基準信号を必要とすることなど煩わしさがある。

第2の共鳴は測定記録され、第3の共鳴は第2の共鳴核とのスピン結合のデカップルに使用される。

各掃引発振器はそれぞれレコーダ横軸と同期して掃引できる。第1の共鳴を掃引すると、磁場を掃引することになるので、これを“フィールド掃引モード”、第2の共鳴を掃引する場合は、“周波数掃引モード”、第3の共鳴を掃引する方法は、測定する核の共鳴条件を固定したまま、それとスピン結合している相手核の共鳴を掃引し、それによる測定核の共鳴の変化を測定する“INDOR モード”である。本装置ではこれらの測定モードのいずれも、内蔵レコーダ上に直接記録できるのが特長である。

(2) EXT ロックモード

84.7 MHz の送信機出力は、測定サンプルに隣接して置かれる外部基準サンプル (3 フッ化酢酸を封じてある) に RF 磁場照射を行ない、掃引発振器の内の一つによる変調磁場と組み合わせて、

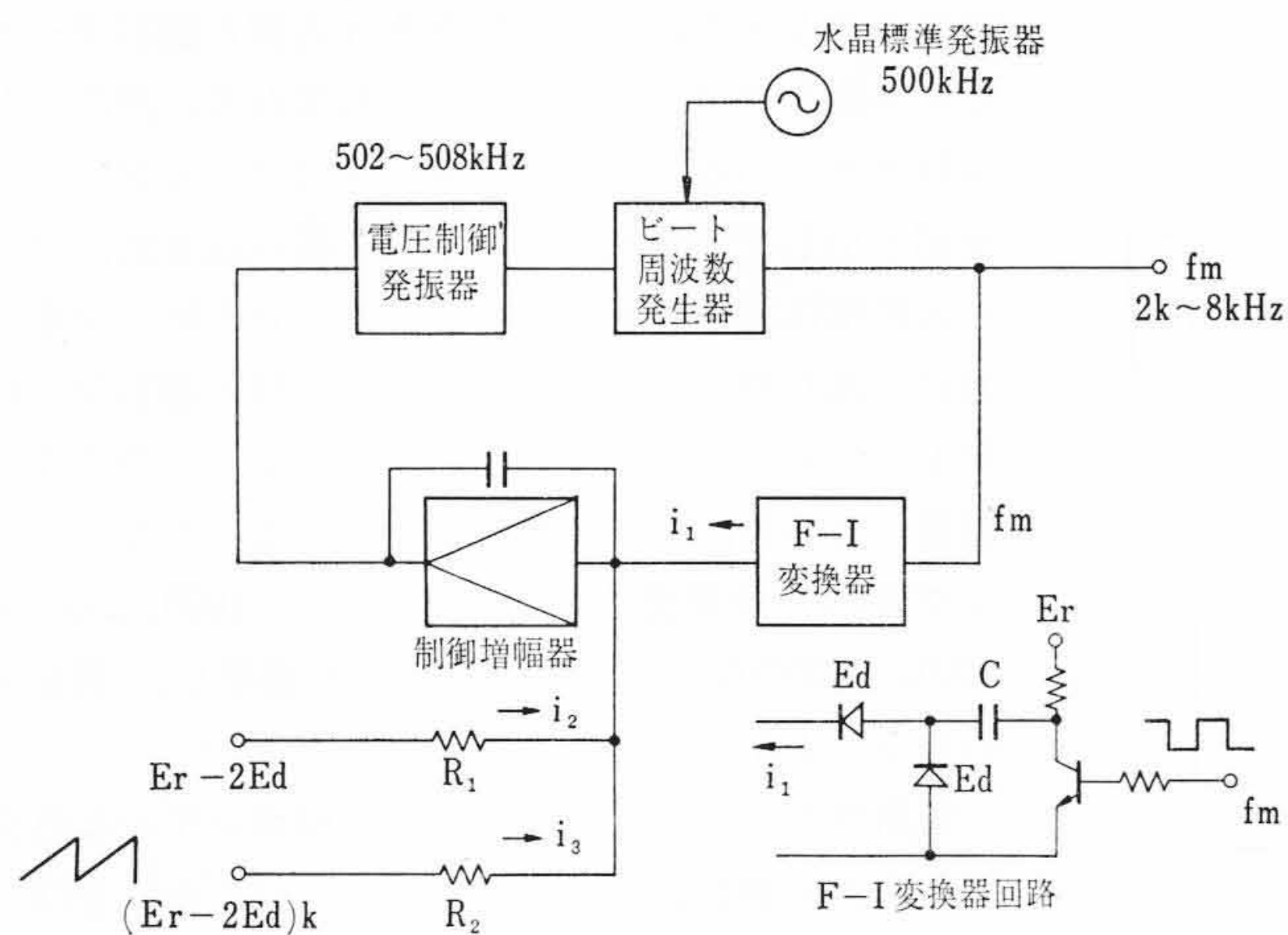


図4 磁場変調用発振回路

F-19 共鳴を励起する。この共鳴信号を利用して磁場制御を行なうのが EXT ロックオンであり、この方法は試料の出し入れでロックがはずれることがないので、ルーチン測定には最適である。また測定サンプル中に INT ロック用基準信号を得るのがむずかしい異核種共鳴の測定では EXT ロックが使用される。

しかし異核種共鳴はスペクトルの範囲が広く、磁場変調に基づく高次側帯波共鳴が測定に混入し、スペクトル解析を困難にするおそれがあるので、この場合の変調には 20 kHz の固定周波数を用いている。EXT ロックの制御信号に水素核共鳴を使用せずフッ素核共鳴を利用したのは、C-13 共鳴の測定などで水素核に対して、ワイドバンドデカップルを行なう場合、水素核に対する強い RF 磁場照射で磁場制御が乱されるのを防ぐためである。

2.4 掃引発振器

INT ロックモードでは RF 源が共通なので、スペクトルの安定性は磁場変調用掃引発振器の周波数安定性に支配される。0.1 Hz/h の安定度を保つために $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の恒温槽に封入した周波数-電流変換器 (F-I 変換器) を帰還素子とする帰還形掃引発振器を用いている。このシステムは、図 4 に示すとおりである。この F-I 変換器は、基準コンデンサとダイオードによるポンピング回路を用いており、F-I 変換比は次式で与えられる。

$$i_1 = (Er - 2Ed)Cf_m \dots\dots\dots (2)$$

中心周波数の設定と周波数可変数の設定は、F-I 変換器と共通電源を利用し、ダイオードの順方向電圧 E_d に対する補償を行なった次式の制御電流で行なわれる。

$$i_2 = (Er - Ed)/R_1 \dots\dots\dots (3)$$

$$i_3 = (Er - 2Ed)k/R_2 \dots\dots\dots (4)$$

k は周波数可変数を与える係数で、レコーダポテンショで設定される。

ループゲインがじゅうぶんに大であれば、 $i_1 = i_2 + i_3$ を満たすように周波数は決定され、次式で与えられる。

$$f = \frac{1}{CR_1} + \frac{k}{CR_2} \dots\dots\dots (5)$$

第 1 項が固定部の 5 kHz、第 2 項が ± 2 kHz の可変部である。

C にはスチコンを使用し、温度係数は約 1.5×10^{-4} 、R は金属皮膜抵抗で温度係数 $\pm 2.5 \times 10^{-5}$ のものが使用されている。したがって発振周波数の温度係数は約 1 Hz/°C である。これは恒温槽に封じて 0.1 Hz 以内の安定度を得ている。

2.5 測定記録部とロックオン制御システム

プリアンプの出力を RF 増幅し、ヘテロダイン検波後 IF 増幅器でサイドバンド信号のみを選択的に増幅し、3 dB の S/N 改善を行なっている。IF 増幅器の出力はホモダイン検波され、低周波信号

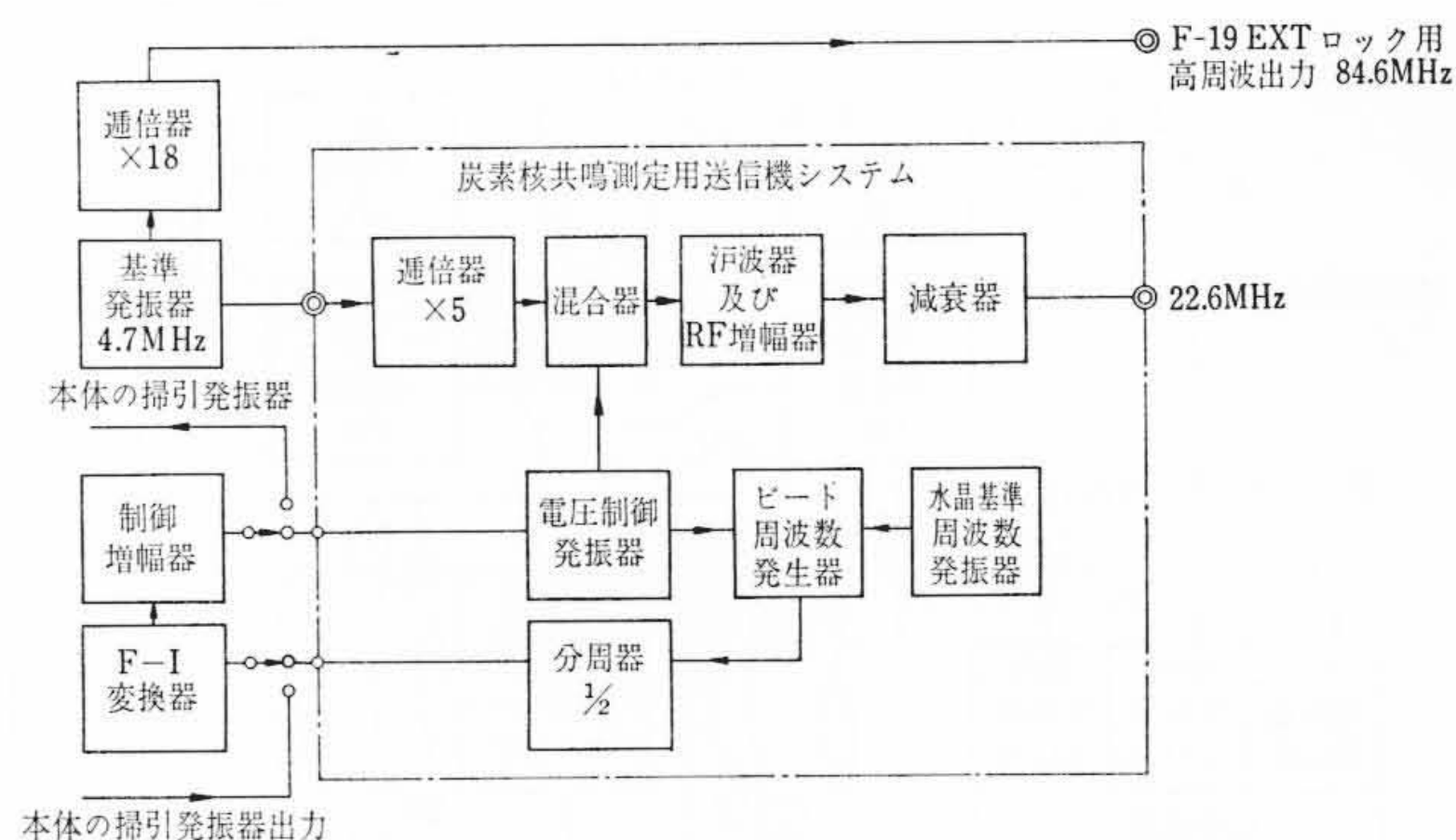


図5 炭素核共鳴測定用 RF 掃引システム

に変換される。低周波信号は増幅後、同期検波回路により測定信号と INT ロック信号に分離される。測定信号は時定数回路または積分回路を通して記録計に接続される。この間の最大利得は約 100 dB である。他方、ロック信号は分散波形となる位相で検波され積分増幅器で増幅後、フラックススタビライザの出力と合成され、磁場制御回路を介して、掃引コイルの電流を制御する。フラックススタビライザは 1 Hz 以上の速い周期の磁場妨害に応動し、ロック信号が 1 Hz 以下の磁場変動を押えるように制御する。ロックオン制御により、1 Hz 以下の磁場妨害は 1/1,000 以下に、1 Hz 以上から 100 Hz までの速い磁場妨害は、フラックススタビライザの働きも加わって 1/1,000 ないし 1/10 にそれぞれ軽減される。

EXT ロックは前述の外部基準サンプルの共鳴信号を増幅後、ホモダイン検波して得た低周波信号を、上述の INT ロック信号と切り換えることにより可能である。

2.6 異核種測定システム

水素核以外の異核種共鳴は、F-19 EXT ロックを行なって、RF 掃引法で測定される。RF 掃引システムは図 5 に示すように、基準発振器の 4.7 MHz を通倍して、測定核の共鳴周波数に最も近い周波数を得る。

さらに共鳴周波数との差に相当する周波数を発生する掃引発振器を設け、これら二つの周波数を合成して共鳴励起用高周波を得ている。したがって EXT ロック用 RF 84.7 MHz と測定核共鳴励起用高周波との相関が強く、安定なスペクトルが得られる。また上記の掃引発振器はスイッチの切換えにより、前述の磁場変調用掃引発振器の制御回路を F-I 変換器も含めて共用するので、水素核共鳴と同じ周波数安定度がそのまま異核種測定においても保証される特長がある。異核種測定ユニットとしては C-13, F-19, P-31, B-11 用を備えている。

2.7 その他の付属装置

(1) 試料温度可変装置

プローブ内にヒータ線と白金感熱線を組み込み、外部から送り込まれる空気または冷却 N_2 ガスを試料管に導く途中で加熱制御を行なって、試料温度を $-100 \sim +200^\circ\text{C}$ の間の任意の温度に、校正温度目盛を刻んだダイヤルを用いて設定できる。

また冷却用ジュワーの上下可動機構を用いて、低温、高温間の温度切換も即時に行なうことができる。

(2) 水素核ワイドバンドデカップラ

天然存在比が小で固有感度が著しく低い C-13 共鳴も、それと結合している水素核のすべてに強い高周波磁場を加えてデカップリングを行えばオーバーハウザ効果⁷⁾も手伝って、S/N 比が大幅に改善される。

水素核ワイドバンドデカップラは上記の目的に使用されるもので、90 MHz の RF 出力を 10 ビットの準ランダムパルスで一位相



図6 炭素核測定ユニット

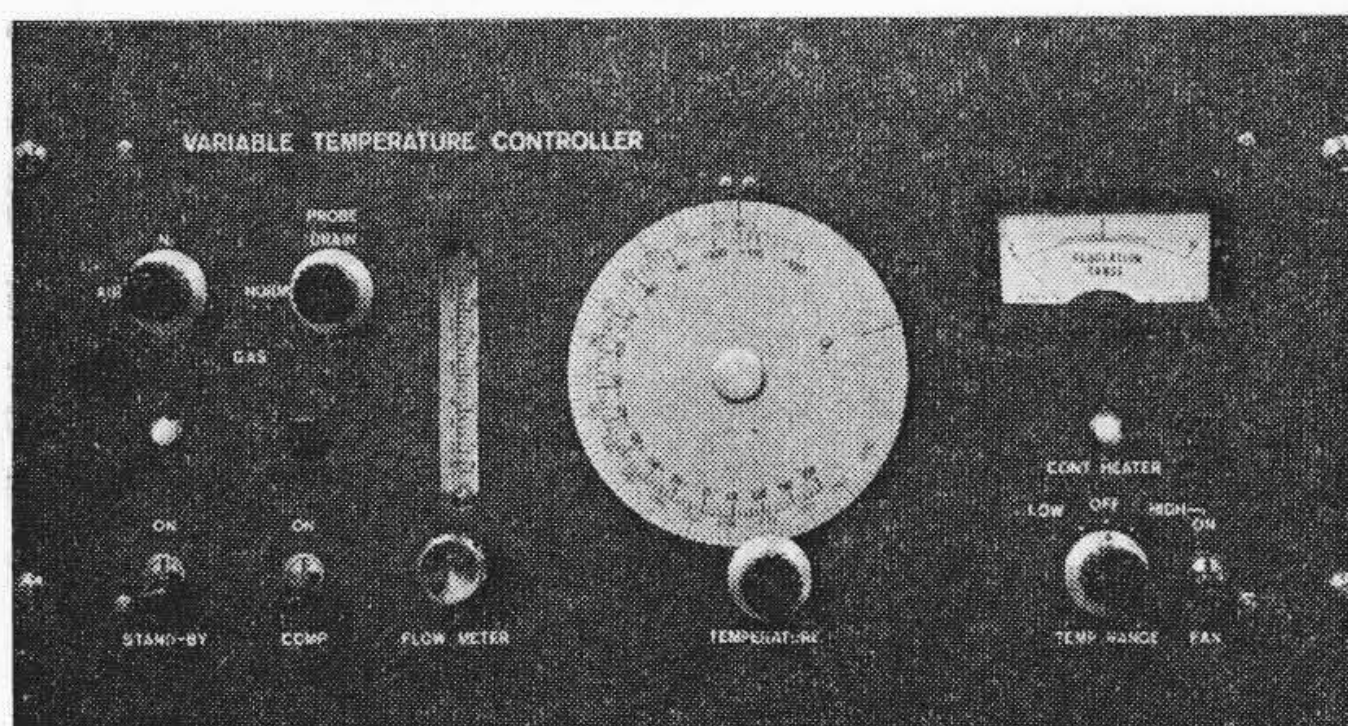


図7 試料温度可変装置

変調した雑音変調高周波を発生する。準ランダムパルス発生器の駆動周波数を可変して雑音変調帯域幅を 40 Hz~6 kHz の範囲の任意の幅に設定できる。最大出力は 10 W, 出力インピーダンスは 50 Ω である。

(3) 異核種デカップラ

広帯域電力増幅器とシンセサイザを組み合わせて、異核種間のデカップルが可能である。電力増幅器は 4~60 MHz までの周波数を増幅することができ、最大出力は 10 W である。シンセサイザの出力周波数は R-22 レコーダ横軸と同期して掃引できるので、これを用いてヘテロ INDOR のスペクトルをチャート上に測定記録できる。

(4) A-1600A 信号平均化装置

C-13 や低濃度試料で共鳴信号の S/N が悪い場合、測定を繰り返して行ない積算すれば、積算回数の平方根に比例して S/N 比が改善される。A-1600A はデータチャンネルが 1,600 の積算記憶装置で、R-22 と組み合わせられ、内部タイマで 1,024 回、外部タイマを使用すれば 10,000 回以上の NMR 信号の積算が可能である。

またデータチャンネル送りと R-22 の掃引は完全に同期しており、R-22 で直接測定記録したスペクトルと、本体装置で積算後レコーダに読み出したスペクトルの横軸は正確に一致する。

さらに組合せ操作は測定、記録ともすべて A-1600A のつまみのみでコントロールできることも特長である。

3. 応用測定例

NMR で得られる情報は化合物の分子構造、分子運動による分子間の相互作用に関するもので、これらの情報は化学シフト、スピン-スピン結合定数、緩和時間などのパラメータに含まれている。

現在、NMR の応用分野は化学に限らず、物理、薬学、生物学など化学物質を扱うあらゆる領域に及んでいる。以下に本装置とその付属装置を用いて行なった応用測定の中で、最近注目されている手法



図8 水素核ワイドバンドデカップラ

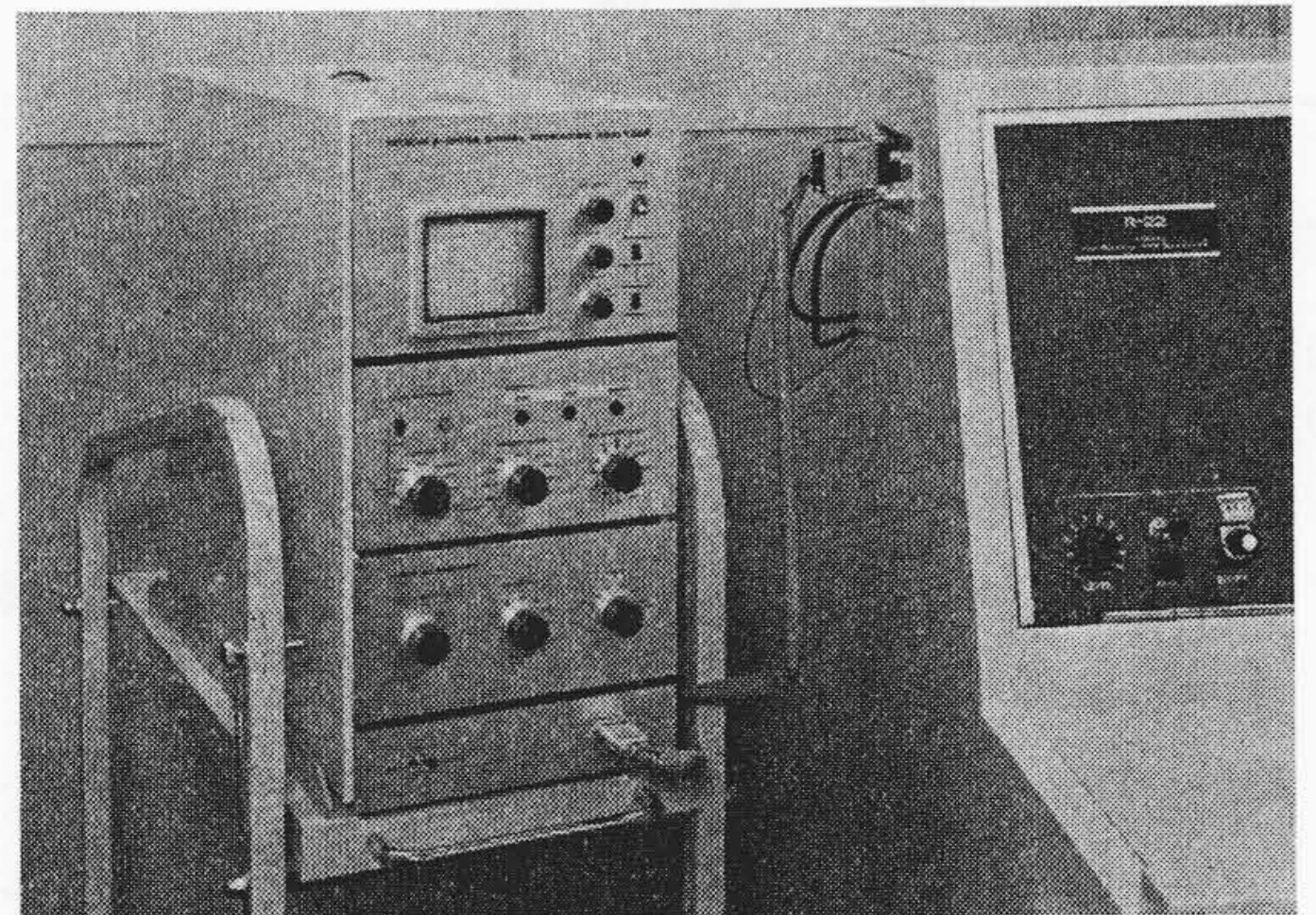


図9 A-1600A 信号平均化装置

を用いた幾くつかの実例を紹介する。

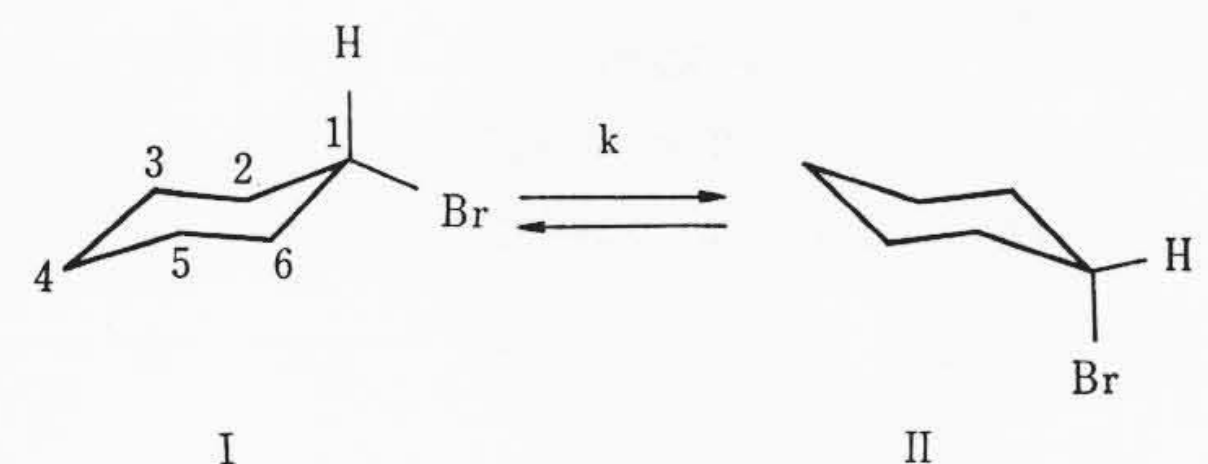
3.1 分解能の測定例

図 10 はオルソーシクロルベンゼンの水素核スペクトルを示したものである。スペクトルの各シグナルの分離の程度は、シグナルの線幅が狭いほど良くなるから、一般に分解能は線幅で示されている。このスペクトルの A 部分のシグナルの半値幅は 0.3 Hz 以下であることを示している。たとえば、シグナルの分離の程度で示すと、B 部分は 0.15 Hz のピークを明確に分離観測できる。

3.2 試料温度を可変した測定

分子内回転、分子間の化学交換、反応速度などは温度に依存しスペクトルに変化を与えるため、温度変化によるスペクトルの変化(化学シフト、スピン結合定数、緩和時間の変化)を調べることで、これらの知見を得ることができる。そのほか、高分子化合物などの粘度を下げて分解能を向上したり、溶解度を上げて S/N 比を改善することができる。

(1) 図 11 は臭化ヘキシルの低温での測定例を示すものである。この化合物は次に示すような二つの異性体の平衡状態で存在する。



I, II 異性体の 1 位の炭素について水素核は分子構造が異なるために、化学シフト、スピン結合定数などが異なるはずである。しかしシクロヘキサン環の反転エネルギーが比較的小さいこともあり、常温の測定では二種類の異性体間の交換速度が速く(一方の構造でとどまっている時間-平均寿命-が短い) NMR 定数が平均化されてこれらの異性体の区別をすることはできない。しかし、温度を下げると図に示したように δ_I , δ_{II} を求めることができる。したがって平衡定数 k を求めることができる。

1 位のアキシアル水素(I), エカトリヤル水素(II)の化学シフトを δ_I , δ_{II} , 異性体のモル分率をそれぞれ N_I , N_{II} とすれば、観

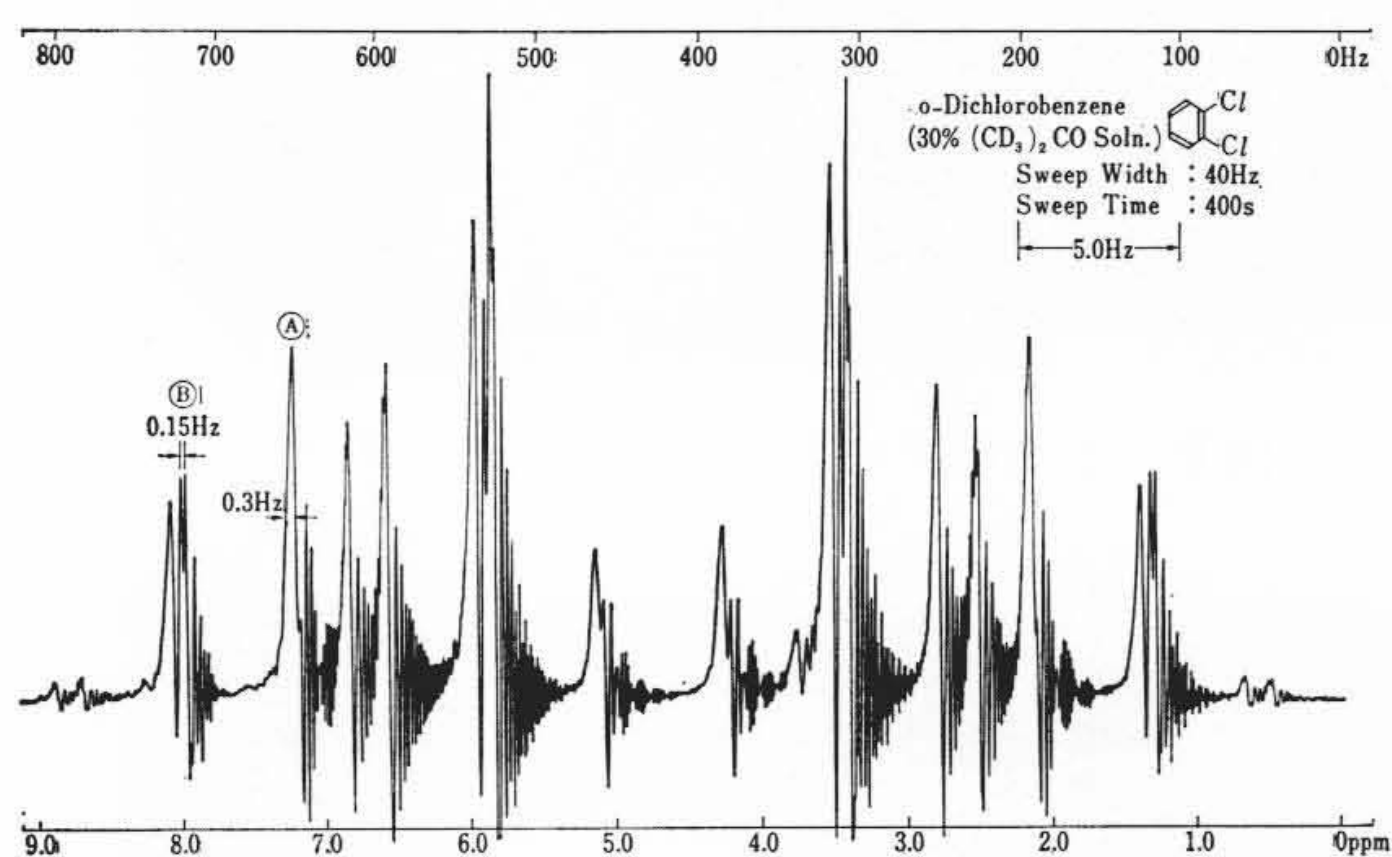


図10 オルソージクロルベンゼンの¹H NMR スペクトル
30% (V/V) 重アセトン溶液 (90 MHz)

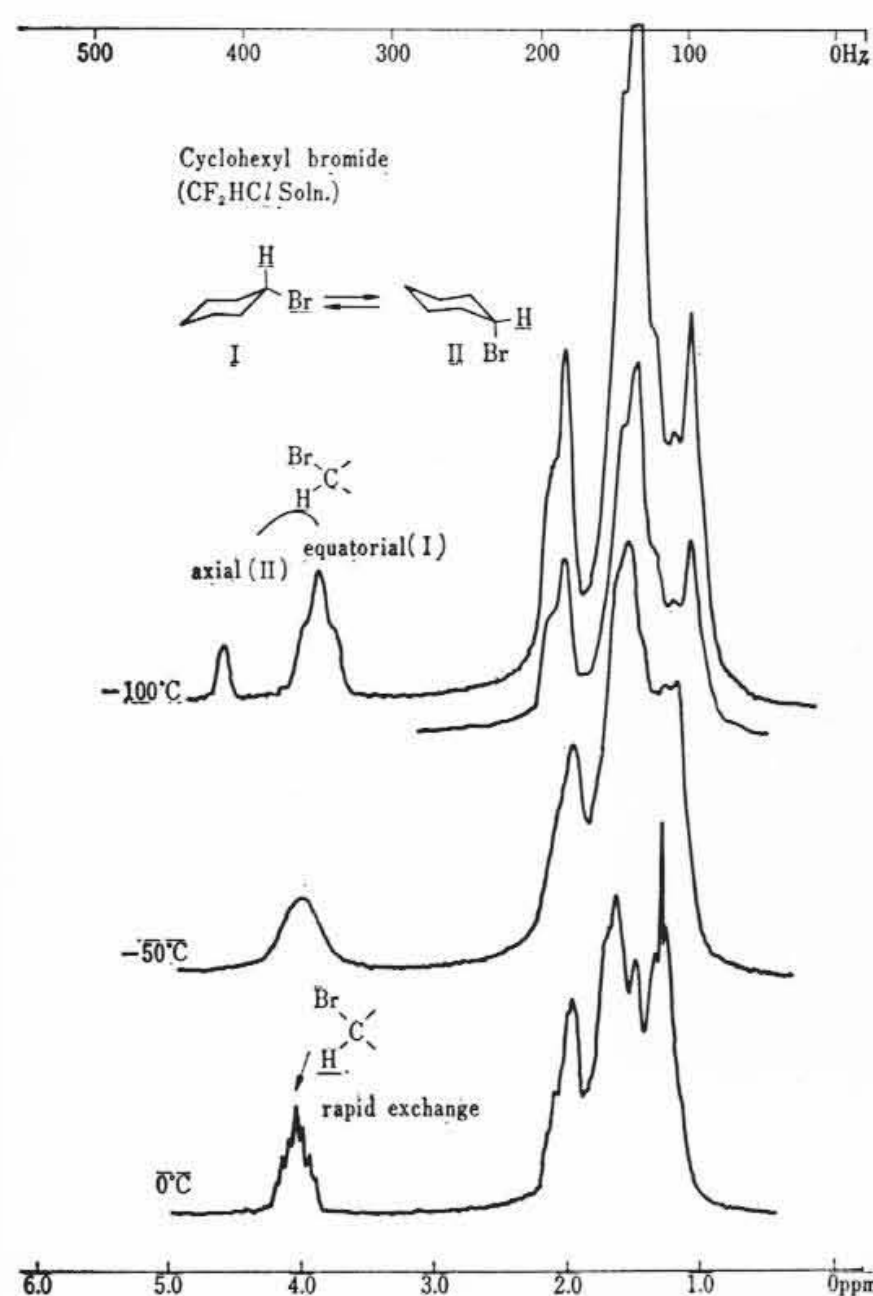


図11 臭化シクロヘキシルの¹H NMR
スペクトル (CF₂HCl 溶液 90 MHz)
0°C, -50°C, -100°C での測定

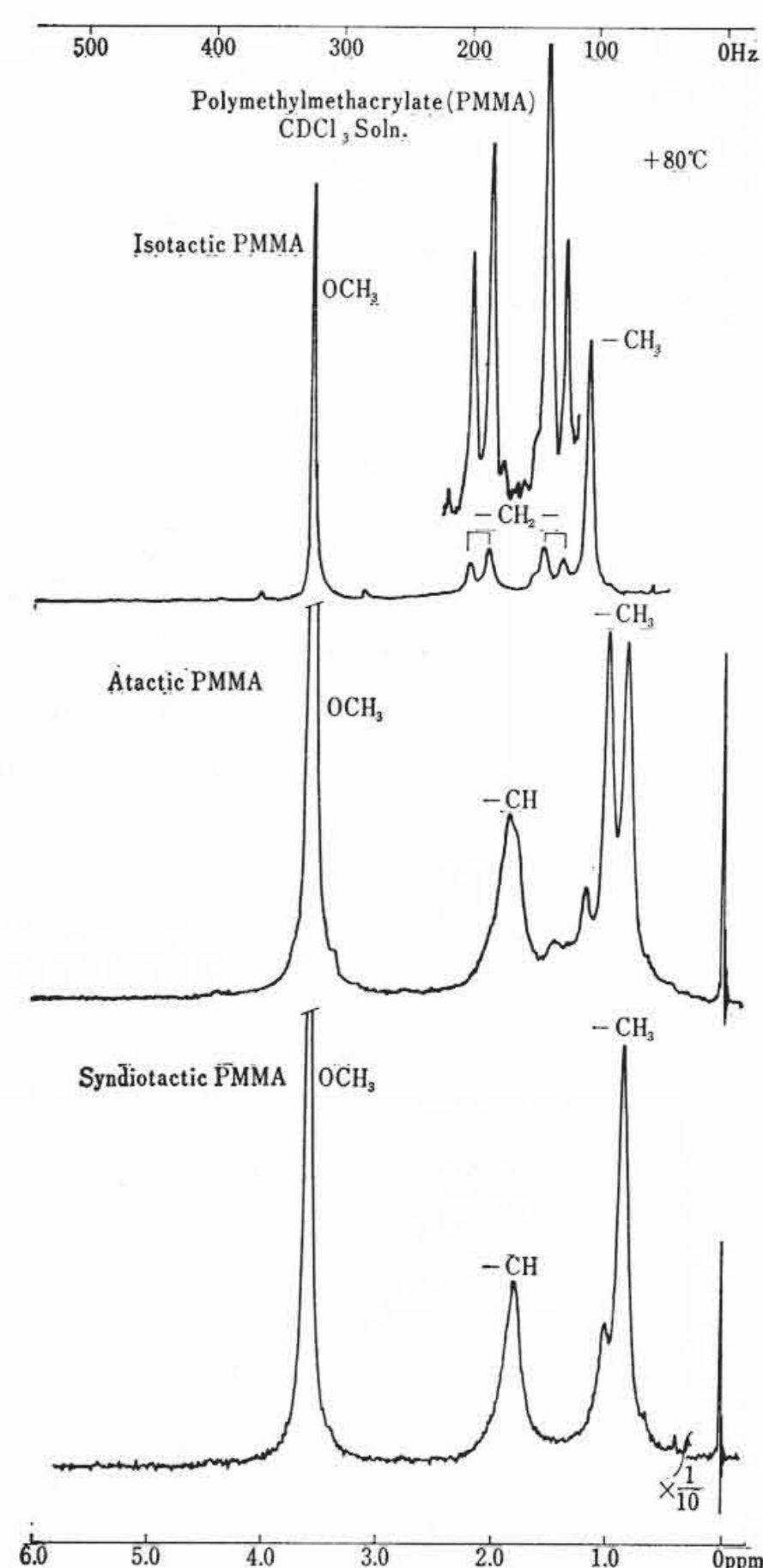


図12 ポリメチルメタクリレートの¹H NMR スペクトル (CDCl₃ 溶液,
+80°C, 90 MHz)

測される化学シフト δ は, $\delta = N_I \delta_I + N_{II} \delta_{II}$, ($N_I + N_{II} = 1$) で表わされ, 平衡定数 k は $k = N_{II}/N_I = \delta_I - \delta / \delta - \delta_{II}$ で求められる⁽⁸⁾。このようにして求めた反転平衡に関するデータは $k = 1.5 \pm 0.2$, I の構造の存在比 $60 \pm 3\%$ が得られた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。シクロヘキサン環の1,3,5立体障害により I の異性体がより安定形であることがわかる。この結果は温度可変を行わず tert-ブチル基を導入したシクロヘキサン誘導体の反転に関する結果と同様であった。

(2) 次に高温での測定例を高分子化合物について示したのが図12である。測定試料はポリメタアクリル酸メチル(PMMA)である。規則性高分子(特に鎖状高分子)の発見以来, 高分子の立体規則性の判別と定量は重要な問題であった。NMR スペクトルはこれに関し有力な情報を与える。ここにあげた PMMA のスペクトルはそれぞれアイソタクチック, シンジオタクチック, アタクチックが主成分のモデル高分子で規則性の相違によるスペクトル変化の様子を示したものである⁽¹¹⁾。

現在ではシグナルパターンの分析によって, ポリマー中の立体規則性の異なる高分子の各構成ユニットの割合を定量することも試みられている。今後, 多種多様な合成高分子の構造解析に NMR は有用な情報を与えるものと推察される。

3.3 INDOR 法による測定例

最初に Baker⁽¹²⁾ によって試みられたこの手法は, スピン-スピン結合を持つ化合物のすべてに適用することができる。この測定法はスピン結合している核の一方を H_1 磁場で観測し, 相手核の照射磁場強度 H_2 で $\gamma H_2 / 2\pi \geq \Delta\nu$ ($\Delta\nu$ は観測シグナルの線幅, Hz) を満た

す条件下にして, その周波数を掃引することによって行なわれる。この手法は感度が低いために直接測定することがむずかしい¹³C, ¹⁴N, ²⁹Si, ¹⁹⁹Hg などの NMR スペクトルを, 水素, フッ素核などの高感度の NMR シグナルをモニターにして間接的に得ることができる。さらにスピン結合定数の相対符号の決定や, エネルギー遷移とスペクトル線の帰属の決定などに利用できるほか, ケミカルシフトが重なり合ってシフト値を読み取れない場合にきわめて効果的な方法である。

(1) 同核種間の INDOR について, 2,3-ジブロムプロピオン酸で測定したスペクトルは図13に示すとおりである。このスペクトルに関する解説は Kaiser によって示されており, 核スピンとシグナルとの帰属を行なっている。スピンティックリング法で得られた結果とも同じである⁽¹⁴⁾。このスピンティックリングのスペクトルを示したのが図14である。

(2) 異核種間の INDOR について, ¹⁴N 核を ¹H NMR シグナルで測定した例は図15に示すとおりである。¹H ($I = 1/2$) と ¹⁴N ($I = 1$) はスピン-スピン結合の結果, スペクトル上に示したように3, 5本になるはずで, ¹H スペクトルの A, C で観測したとき (生

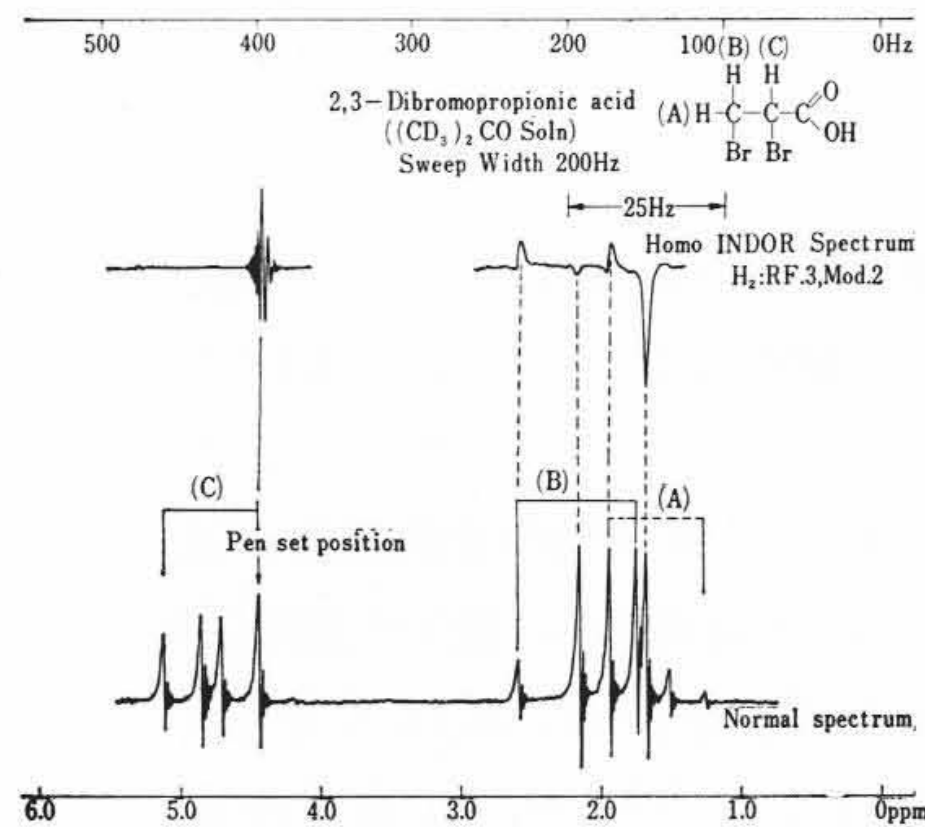


図13 同核種間 INDOR スペクトル
(2,3-ジブロムプロピオン酸,
(CO₃)₂CO 溶液, 90 MHz)

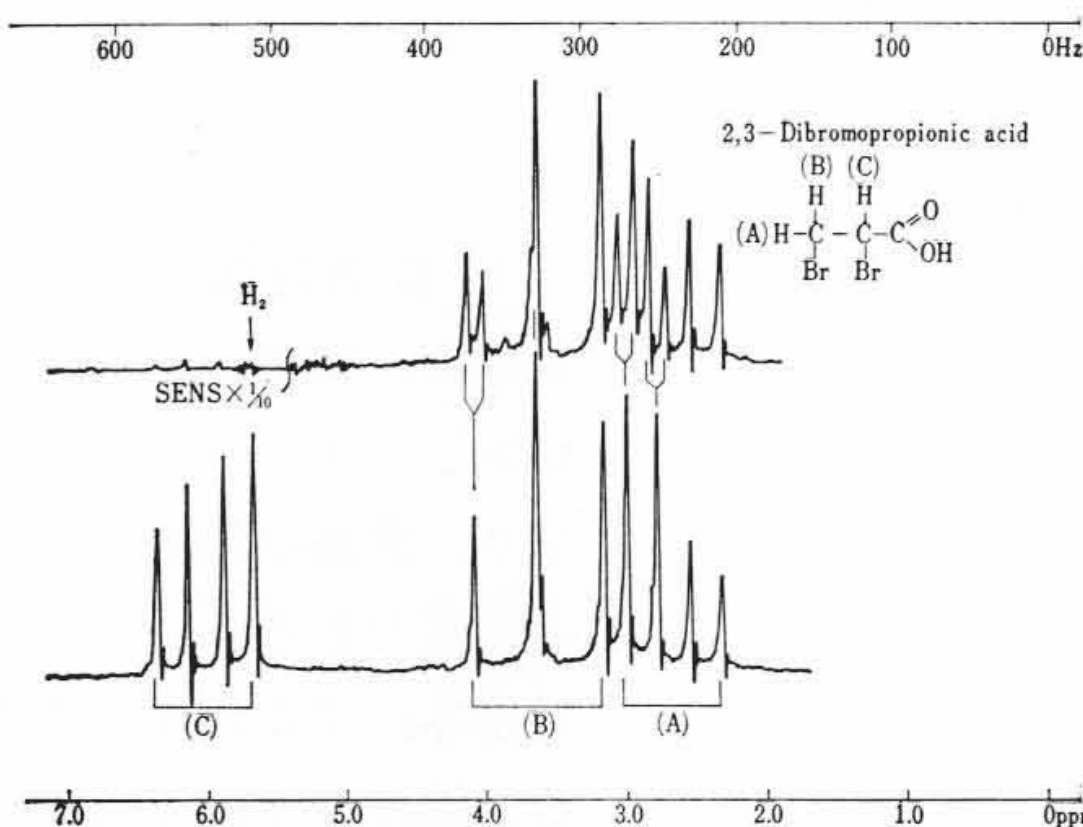


図14 スピンティックリングの測定例
(2,3-ジブロムプロピオン酸,
CDCl₃ 溶液, 90 MHz)

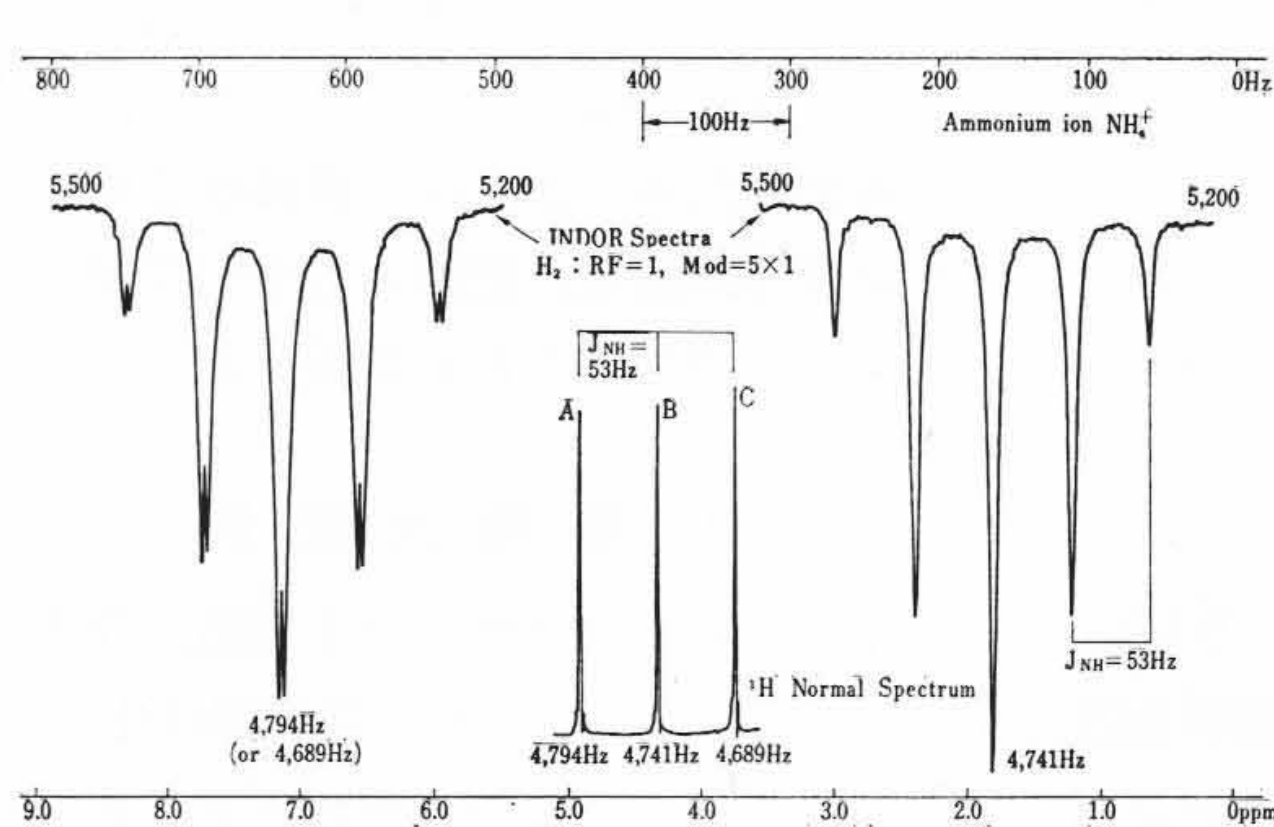
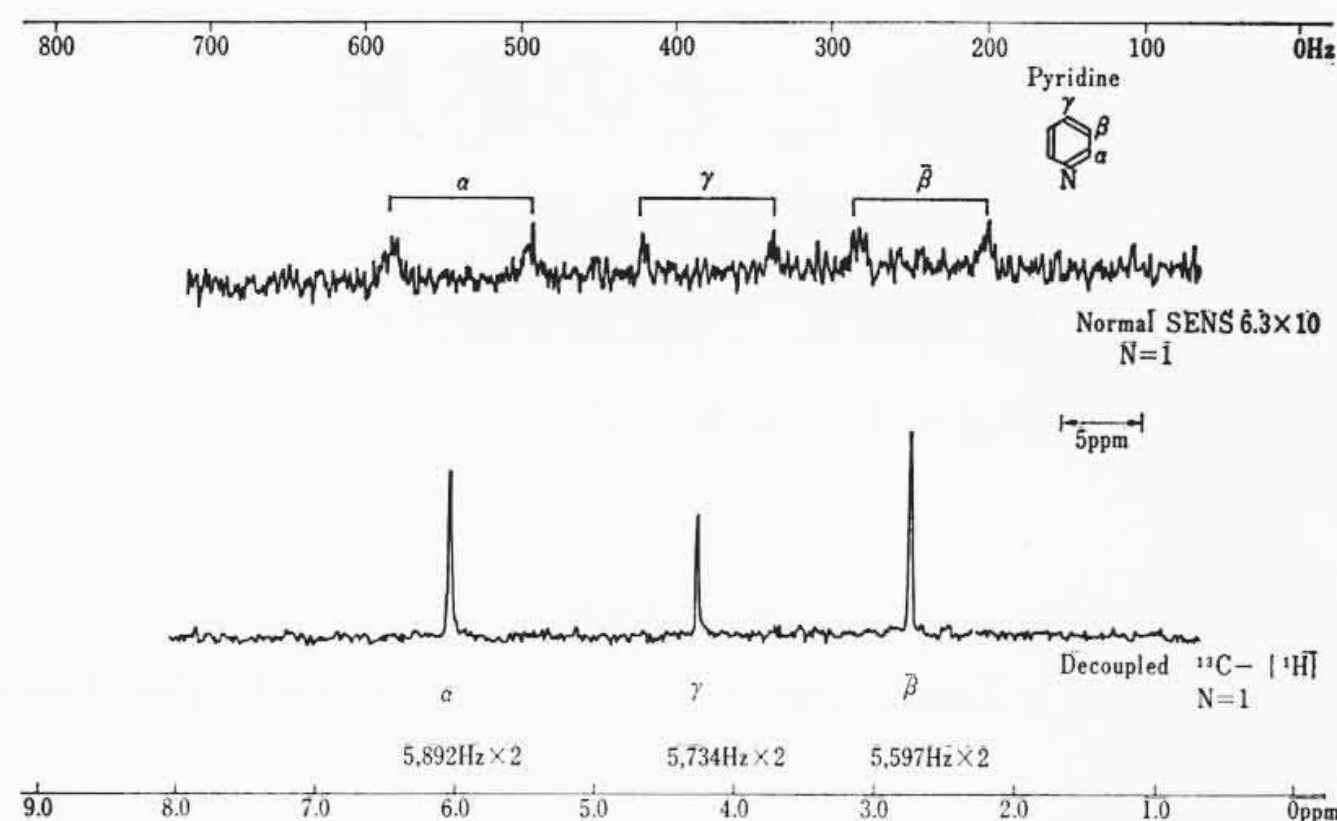


図15 H-{¹⁴N} 間 INDOR (硝酸アンモニウム
水溶液, 90 MHz)



上側は通常の1回掃引スペクトル。下側は水素核デカップルの1回掃引スペクトル

図16 ピリジンの ^{13}C NMR スペクトル (Neat, 22.6 MHz)

来の ^{14}N スペクトルにはならない⁽¹⁵⁾は左側に、Bで観測したときは右側に示したようなスペクトルが得られる。

3.4 水素核デカップル炭素(^{13}C)核のNMR測定例

有機化合物を形成している主元素である炭素の、98.9%は質量数12の核スピンを持ち磁気モーメントを持たないのでNMRは見られない。しかし天然に1.1%の質量数13の炭素核があり、NMRを観測することが可能である。しかし ^1H に比べ 1.59×10^{-2} の検出感度しかなく、微量のゆえもあって測定は容易ではなかった。さらに ^{13}C と水素核のスピン結合によって、シグナルのピークは減少し複雑なスペクトルとなりS/N比は低下する。水素核をデカップルすれば、単純な単一シグナルになりシグナルピーク強度は核オーバーハウザー効果⁽⁷⁾とあいまって著しく改善される。図16は炭素核測定用のユニットを使用して測定したピリジンの ^{13}C NMRスペクトルを示したものである。上側のスペクトルは1回掃引で得られた通常のスペクトルで J_{CH} によるカップリングのほかに ^1H との遠隔スピン結合もあって、複雑なパターンとなっている。下側のスペクトルは水素核を完全デカップルして1回掃引で測定したもので、十数倍のS/N比改善が行なわれていることがわかる。

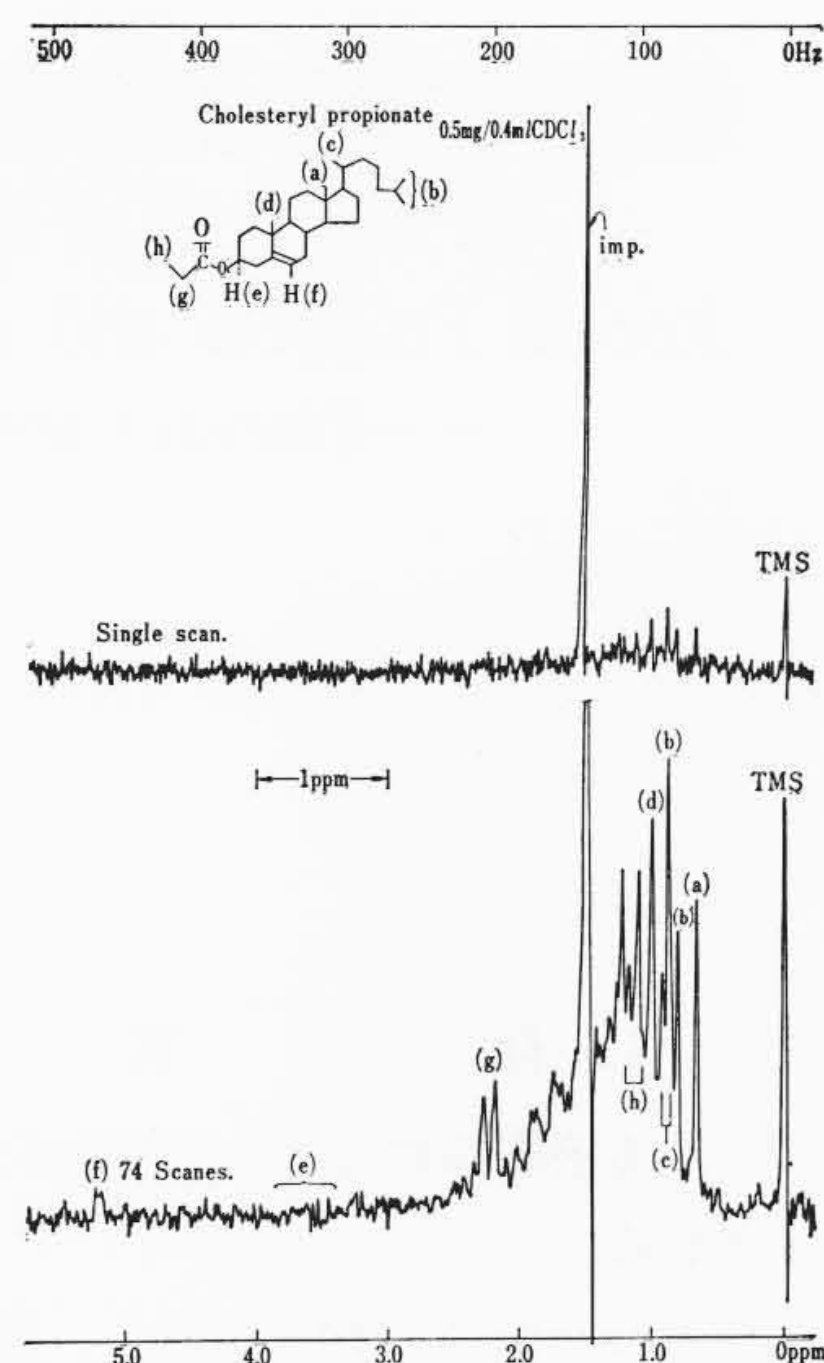
3.5 信号平均化による測定例

微量の試料を測定する際、じゅうぶんなS/N比を得ることができない場合がある。このようなときにA-1600A信号平均化装置を使用して繰り返して、測定を行えば、 n 回の繰り返して $\sqrt{n}$ 倍にS/N比を改善することができる。ここで0.5 mgのコレステルプロピオン酸エステルを0.4 mlの重クロロホルムに溶解した試料で測定した例を示したのが図17である。1回掃引ではほとんど現れないシグナルも74回(1回掃引時間: 200 sec, 分析測定時間: 4 hrs.)では明確に観測することができる。

4. 結 言

R-22形は永久磁石を使用したものとしては、初めて製品化された本格的な高磁場高分解能核磁気共鳴装置である。

永久磁石の安定な磁場で高性能の維持が容易であること、応用測定に必要なほとんどすべての付属装置を備えていること、冷却装置や大電力を必要とせず、装置や保守が簡単であることなどから、大



上側は1回掃引、下側は74回信号平均化
(Sweep time 200 sec., Tol. Time 4 hrs, Readout 0.25 sec/400 sec)

図17 コレステルプロピオネートの ^1H NMR スペクトル (0.5 mg/0.4 ml, CDCl_3 溶液, 90 MHz)

方の化学研究者、技術者の要求にじゅうぶんにこたえた製品であると言えよう。

磁性材料面の限界を考えると、21,100 Gのこの装置は今後ともこの規模の装置では最高水準のものとして定着すると思う。さらに高度の要求に対しては超伝導コイルを使用することになる。

終わりに日立製作所計測器事業部、日製産業株式会社、日立金属株式会社熊谷工場、日立製作所日立研究所および那珂工場の関係各位のご指導、ご激励に対して深く謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) F. Bloch et al: Phys. Rev., **69**, 127 (1946)
- (2) E. M. Purcell et al.: ibid, 37
- (3) J. T. Arnold et al.: J. Chem. Phys., **19**, 507 (1951)
- (4) J. M. Jackman: "Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London 1959
- (5) Vgrin Sparac: Zeitschrift Angewandte. Math. u. Phys., **12**, 38 (1961)
- (6) M. J. E. Golay: R. S. I, **29**, 4, 313 (1958)
- (7) F. A. L. Anet & A. J. R. Bourn: J. Am. Chem. Soc. **87**, p. 5250 (1965)
- (8) 実験化学講座: 続12, 丸善, 249 (1967)
- (9) E. L. Eliel: Chem. Ind. (London), 568 (1959)
- (10) L. W. Reeves, K. O. Strumme: Can. J. Chem. **41**, 204 (1963)
- (11) Ke. Bakon: "Newer Methods of Polymer Characterization", 334, Interscience (1964)
- (12) E. B. Baker, J. Chem. Phys. **37**, 911 (1962)
- (13) R. Freeman, W. A. Anderson: J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962)
- (14) R. Kaiser: J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963)
- (15) W. McFarlane, D. H. Whiffen: Mol. Phys., **17**, 603 (1969)
- (16) E. G. Paul, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964)