

NMR分析用超電導マグネット

Superconducting Magnets for NMR Spectroscopy

NMR(核磁気共鳴)分析法は、その簡便さ、直截さ、被測定体を壊すことなく構造、組成が解析できる非侵襲性から、生体分析などに将来ますますその威力を発揮するものと思われる。

この分析法では、試料にかかる静磁場強度が高いほど装置の感度と分解能が高くなる。それに対して、超電導マグネットの特徴は、広い空間に強磁場を発生することができ、また永久電流モード運転によって、きわめて安定度の高い磁場を提供できることである。

日立電線株式会社と日立製作所は、合金系超電導線材を用いて、水素原子核250 MHz用として $\phi 10$ mm空間に 10^{-7} の高度な磁場均一度と $10^{-8}/h$ の磁場安定度を持つ6 T級の超電導マグネットを開発した。

岡 皓一* Kōichi Oka
 菊地賢一* Ken'ichi Kikuchi
 笹渕 仁** Hitoshi Sasabuchi
 黒田邦茂*** Kunishige Kuroda
 尾形久直**** Hisanao Ogata

1 緒 言

日立電線株式会社では、NbTi, Nb₃Snに代表される合金系および化合物系超電導線材を数多く手がけているが、今回、日立製作所と共同で6 T級のNMR(核磁気共鳴)分析用超電導マグネットを開発した。

超電導マグネットの特徴は、(1) 高磁場を比較的容易に発生できること、(2) 大きな磁場空間が得られること、(3) 永久電流モード運転で高い磁場安定度が得られること、である。

これらの性質を巧みに利用するものとして、NMR分析装置、MRI(Magnetic Resonance Imaging)断層撮影装置の超電導マグネットは、今後の応用展開が期待される。

NMR用超電導マグネットに課せられる特性としては、まず $10^{-7}/\phi 10$ mm程度の高度な磁場均一度と、 $10^{-8}/h$ 程度の高度な磁場安定度である。それと保守上、経済上の観点から高断熱クライオスタットによる低い液体ヘリウムおよび液体窒素蒸発量を確保しなければならない。

これらの諸事項について満足する、¹H 250 MHz、すなわち6 Tマグネットを開発したのでこれについて述べる。

2 NMR分析計の概要

NMR分析装置の構成を図1に示す。測定試料は磁場中に固定されたプローブに挿入される。

NMRを生ずる周波数は測定核種と静磁場の強さに依存し、 $\omega = \gamma H$ の関係にある。 ω は共鳴角周波数、 γ は磁気回転比と

呼ばれる測定核種に固有の比例定数、 H は静磁場強度である。一例として5.87 Tの静磁場中では、¹H核、²D核はそれぞれ250 MHz、38.4 MHzでNMRを生ずる。

NMR分析計でもっとも基本的な性能パラメータは、感度と分解能である。感度は磁場強度の $\frac{3}{2}$ 乗 $\sim \frac{7}{4}$ 乗に比例して向上する。このため、高磁場磁石を用いることによって測定限界

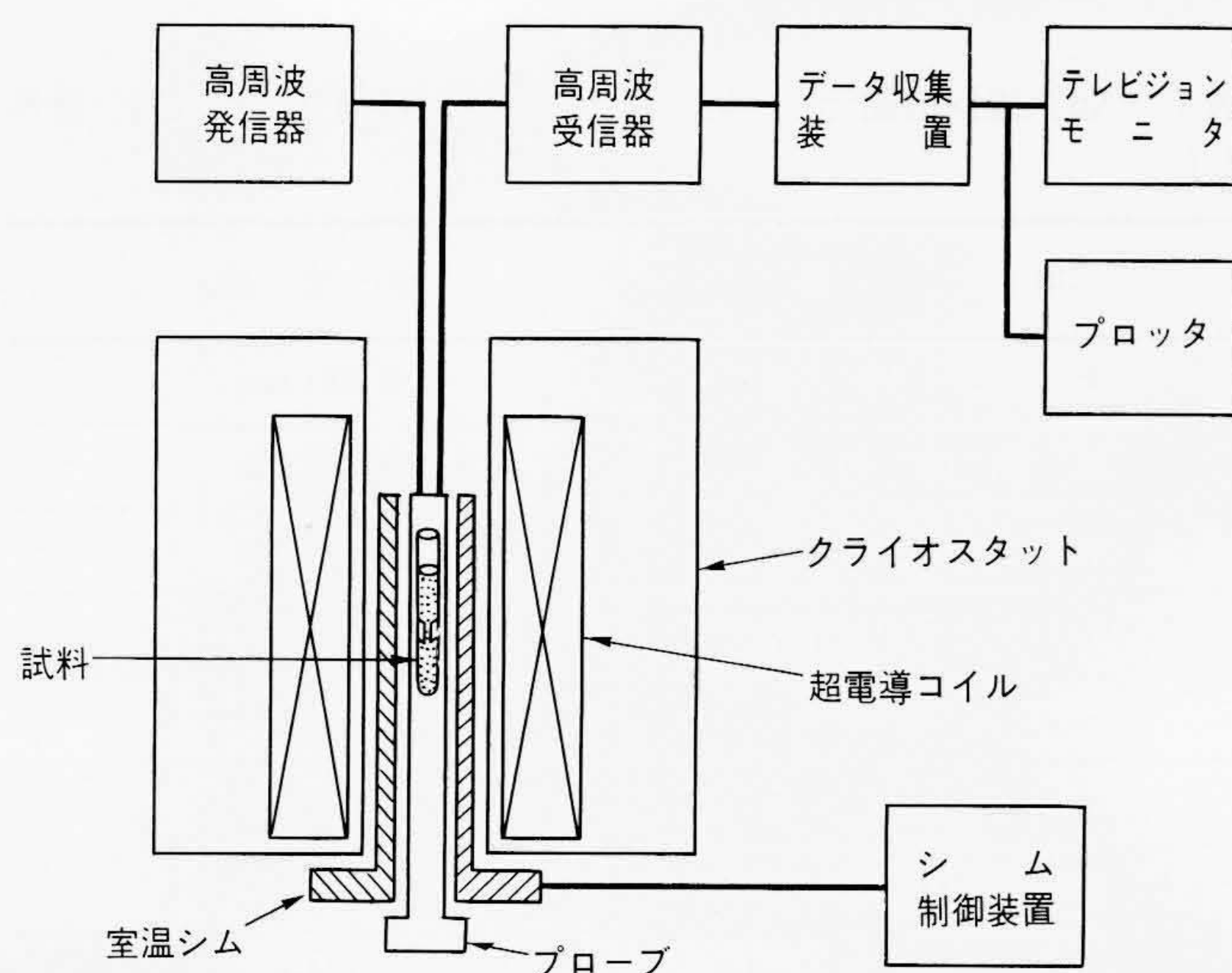


図1 NMR分析装置の構成 磁場の付加均一性を上げるために、試料を回転させながら測定する。

* 日立電線株式会社金属研究所 ** 日立製作所那珂工場 *** 日立製作所日立研究所 工学博士 **** 日立製作所機械研究所 工学博士

が上がり、測定装置としては有利になる。分解能は静磁場の均一度によって決まるため、 10^{-9} 程度の高い磁場均一度が必要となる。一般に高磁場にするほど分解能が向上し、スペクトルが単純化される。分解能の面からも高磁場磁石が望ましい。

化合物中の原子核は外部から加えられる静磁場のほか、分子内の環境から磁気的な影響を受ける。このため、NMRスペクトルから分子構造に関する情報が得られる。

測定対象となる核種は、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F などが代表的なものであり、有機化合物の構造解析をはじめ、同定・品質管理などに広く用いられている。

3 6 T超電導コイル

マグネットは、液体ヘリウムの消費量を極力低く抑えるために、密閉型クライオスタット内に、高断熱的に封じ込める。そのために比較的小サイズの超電導線を多数回巻く形のコイルとなる。

また、NMR分析用コイルは、 $\phi 10\text{ mm}$ 程度の比較的小きな空間に、 10^{-9} 台の高い磁場均一度を必要とする。最終的には室温シムコイルを付加して、この均一度を確保するが、超電導コイル系で $10^{-7}/\phi 10\text{ mm}$ の均一度を確保する必要がある、そのため、基本的には細線多数巻のソレノイドコイルをメインコイルとし、その軸長両側に短軸のソレノイドコイルをサブコイルとして設置する形となっている。

一般的に、ソレノイドコイル内の磁界 B_z は $\Sigma a_n Z^n$ (a_n : 定数, Z : 軸方向座標)と表されるが、サブコイルの設置によって、 Z および Z^2 項を消すことができる。設計上は、均一度 $10^{-8}/\phi 10\text{ mm}$ を目安として、メインコイルの巻線軸長は320 mm、巻

線内径は $\phi 102\text{ mm}$ 、設計電流を36 Aとして、 $\phi 0.45\text{ mm}$ のNbTi線を78層巻いたものとした。それぞれ使用した線材の諸元とその断面構造を表1、図2に示す。コイルの占積率を上げるために、超電導線は低銅比のNbTi合金線を用いた。

コイルの諸定数を表2に、コイルの励磁曲線を図3に示す。導体サイズが小さいため、コイルの剛性が小さいことを考慮して、コイルの負荷率は73%と低くとった。

コイルの終端は熱式永久電流スイッチ(以下、PCSと略す。)で短絡した。両者の接続部はNbTiフィラメントを超電導接続している¹⁾。接続部の臨界電流は1 Tの磁場空間でも100 Aあるので、通電電流36 Aに対しては3倍の余裕がある。

以上のメインおよびサブコイルの外周に、磁場の微少な変歪(わい)を補償するために、 Z^0 、 Z 、 Z^2 、 X 、 Y 、 XZ 、 YZ 、 X^2-Y^2 、 XY の合計9個のシムコイルを配置した^{2),3)}。

メインコイルおよび超電導シムコイルの外観を図4に示す。

4 高断熱クライオスタット

液体ヘリウムは高価であり、かつ取り扱いが煩雑であるため、その補給頻度をできるだけ少なくする必要がある。そのためには、クライオスタットの高断熱性が不可欠である。

液体ヘリウム蒸発量の測定値は、気圧の変動により8~20 cc/hと大きく変動したが、平均値は14 cc/hであった。

クライオスタットは高断熱性を維持するために、コイルを包み込む形となっており、中心部に試料を置くために室温ポアのある構造となっている。

クライオスタットの外観を図5に示す。

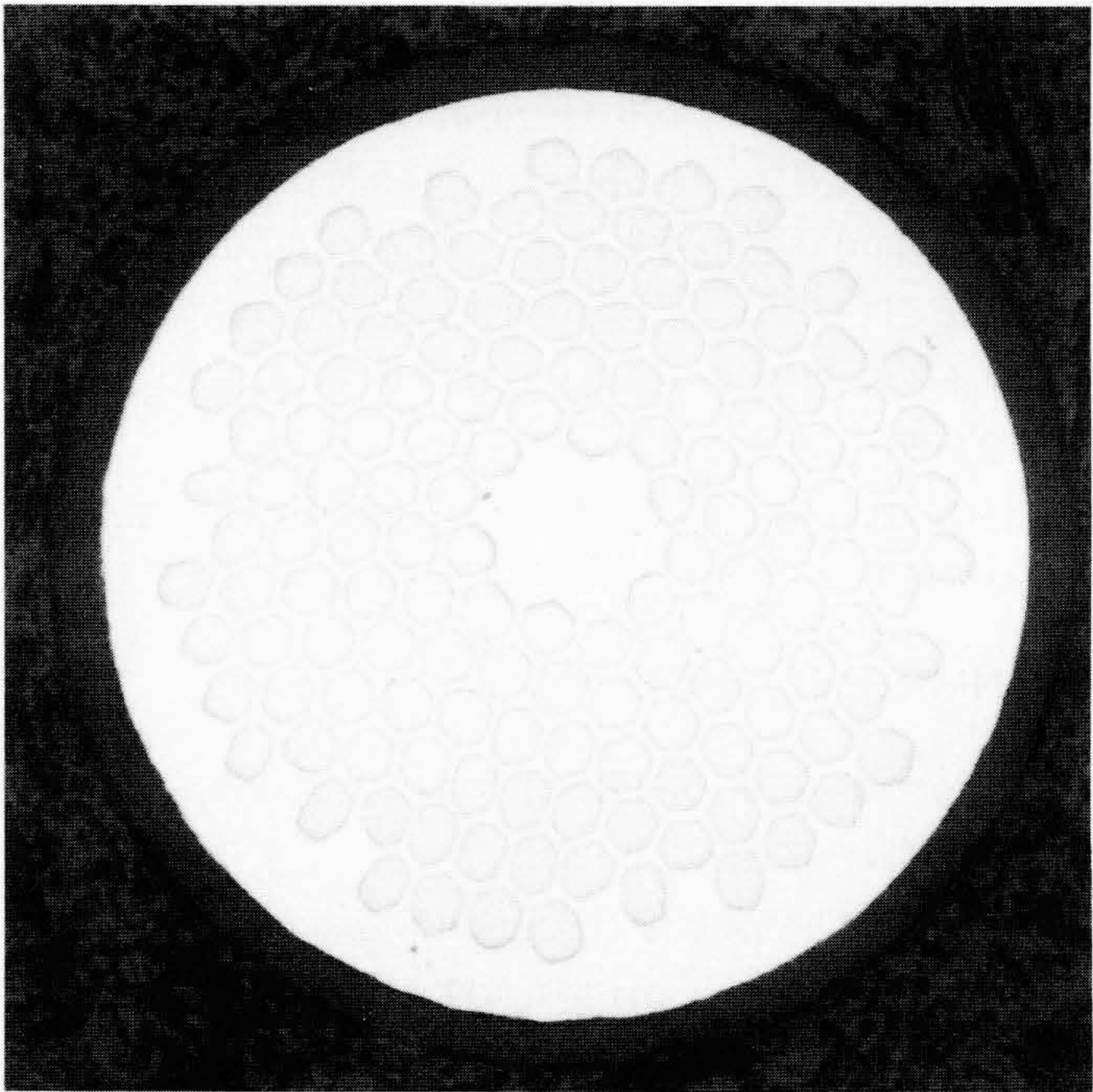


図2 NbTi線材の断面($\phi 0.4\text{ mm}$) NbTiフィラメントの間および内層、外層は銅である。

表1 NbTi線材の諸元 励磁電流を37 A at 6 Tとして設計、製作した。

項 目		測 定 値
素 線 外 径		0.401 mm
絶 縁 後 外 径		0.448 mm
NbTiフィラメント径		0.023 mm
NbTiフィラメント数		144本
Cu/NbTi		1.08
ツイストピッチ		14.0 mm
絶 縁 材 材 質		PVF
臨界電流値	4 T	174 A
	5 T	146 A
	6 T	120 A
	7 T	95 A

注：略語説明 PVF(ポリビニルホルマール)

表2 超電導コイルの諸元 複合的なコイル軸長, コイル外径が, できるだけ小さくなるように設計した。

項 目	メインコイル	サブコイル
線 材・外 径	0.45 mm	0.45 mm
線 材・銅 比	1.1	1.1
巻 線・内 径	102.0 mm	166.0 mm
巻 線・外 径	147.2 mm	189.2 mm
巻 線・軸 長	320 mm	42 mm
総 巻 数	42,632ターン	2,835ターン
線 材 長	16.8 km	1.6 km
導体抵抗(20℃)	2.019 k Ω	0.154 k Ω
インダクタンス	67.46 H	1.94 H
磁 界 係 数	0.155938 T/A	0.007348 T/A
複 合 中 心 磁 界	5.874192 T/36.0 A	
蓄積エネルギー	47.6 kJ	

5 超電導マグネットの性能

(1) 磁場発生試験

試作した超電導コイルの本体コイルおよびシムコイルについて, 磁場発生のための励磁試験を行った。

超電導シムコイルのうち, 電氣的結合のないコイル群はひとまとめにして, 外部端子に対しては直列接続し, 結合の強い Z_0 , Z_2 コイルはそれぞれ独立に外部端子へ取り出した。

メインとサブコイルを直列にして37 Aまで通電し, クエンチすることなく中心磁場6 Tを発生した。

(2) 磁場均一度試験

メイン, サブコイルとも, 電流36 Aに設定後, PCSの熱入力を切って, 永久電流モードにした。

$\phi 10$ mm $\times 10$ mmの H_2O 試料により, 1H 250 MHzスペクトロメータで均一度の調整を行った。

超電導シムコイルを動作させて, 均一度としてスペクトル半値幅 $1 \times 10^{-7}/\phi 10$ mmを得た。そのNMRスペクトルを図6に示す。

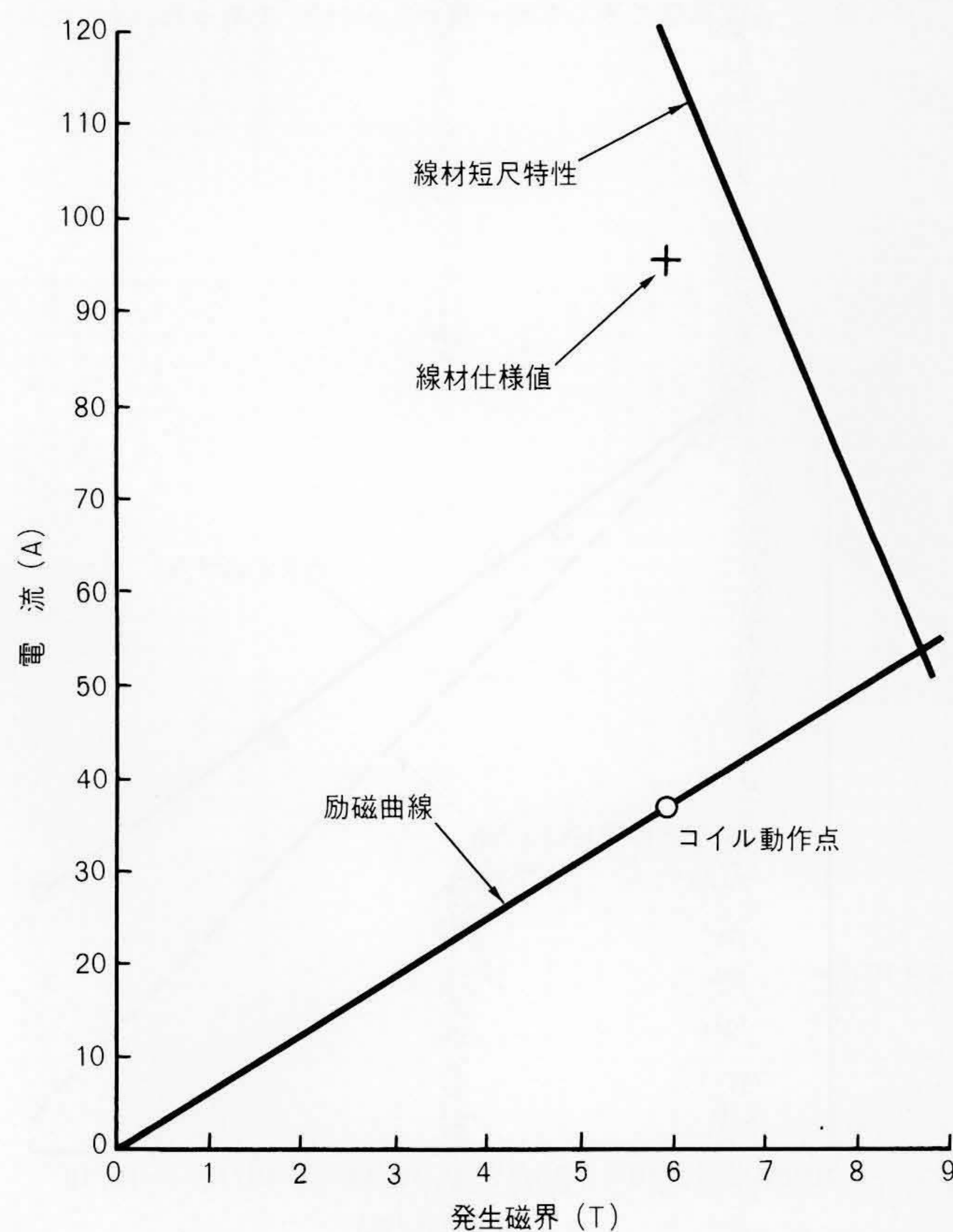


図3 コイルの励磁曲線と線材の短尺特性 動作時の線材負荷率は73%とした。線材短尺特性とは, 短尺線材の臨界電流値を示す。

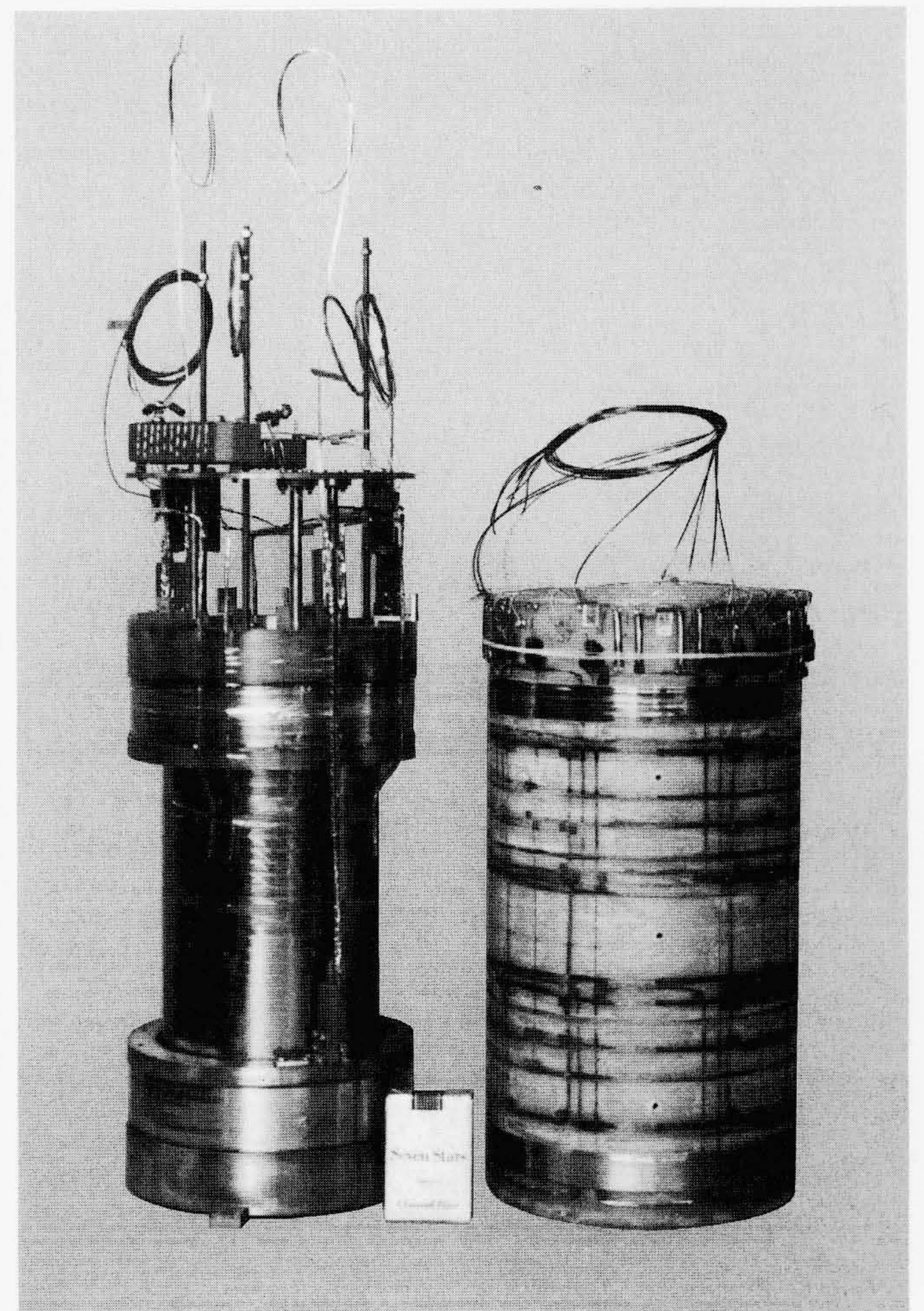


図4 6 T, NMR分析用コイル 左側がメインコイル, 右側がシムコイルであり, メインコイルの外周にシムコイルが配置される。

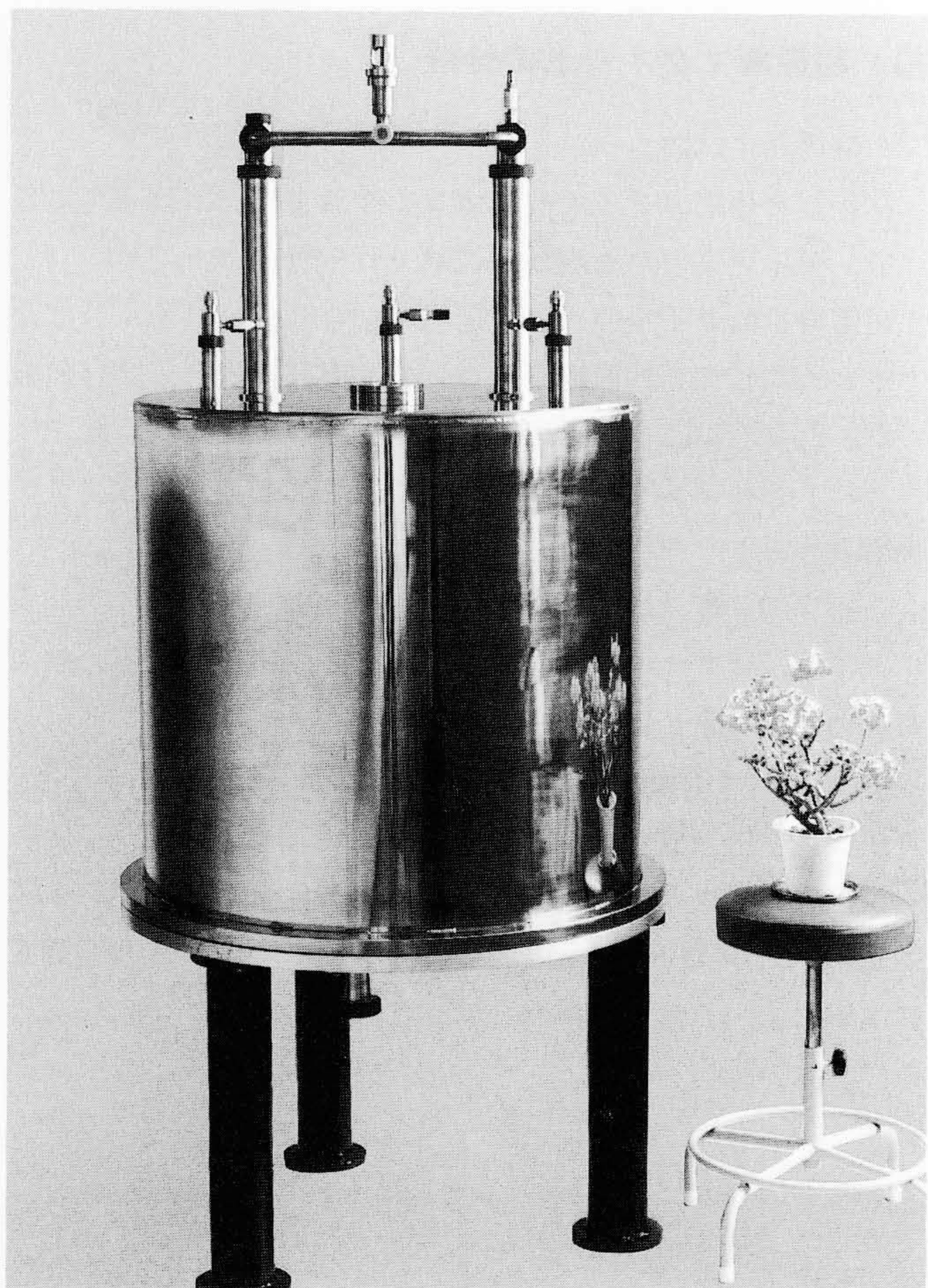


図5 クライオスタットの外観 クライオ内には超電導コイルが取り付けられており、中心部は室温ボアとなっている。

(3) 磁場安定度試験

磁場安定度については、 H_2O サンプルにより、NMR信号を10日間にわたって測定した。その経時変化を図7に示すが、同図から磁場安定度は $0.7 \times 10^{-8}/\text{h}$ と求められ、目標とした $1 \times 10^{-8}/\text{h}$ 以下であることが確認された。

(4) クエンチ試験

永久電流モードの運転状態で液体ヘリウムを強制的に蒸発させた結果、ヘリウム液面がクライオの底に達してからクエンチが発生し、当初意図したコイルの温度均一性は十分達成されていることが確認された。

コイルは、クエンチ後も問題なく再励磁でき、使用できることが確認されている。

最後に、このコイルのボア内に、室温シムコイルを付加して 10^{-9} 台の均一度を確保した後、NMR分析を行ったデータの一例を図8に示す。このNMRチャート($\phi 10 \text{ mm}$ プローブによる)は、解熱剤として用いられるキニーネ $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ での ^1H の化学シフトである。

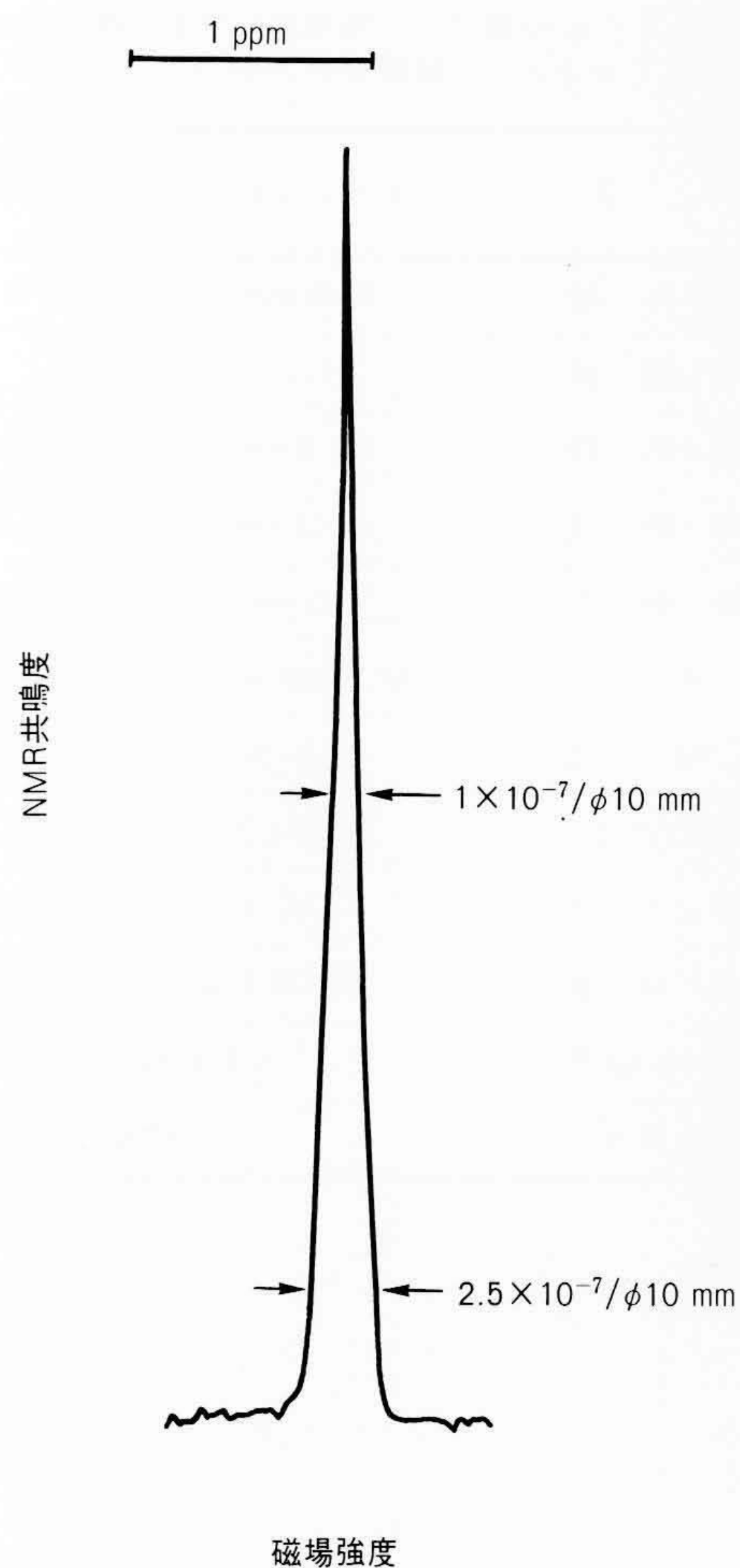


図6 磁場均一度を表すNMRスペクトル $\frac{1}{2}$ 波高値で表した均一度が 1×10^{-7} 、 $\frac{1}{10}$ 波高値で表した均一度が 2.5×10^{-7} であった。

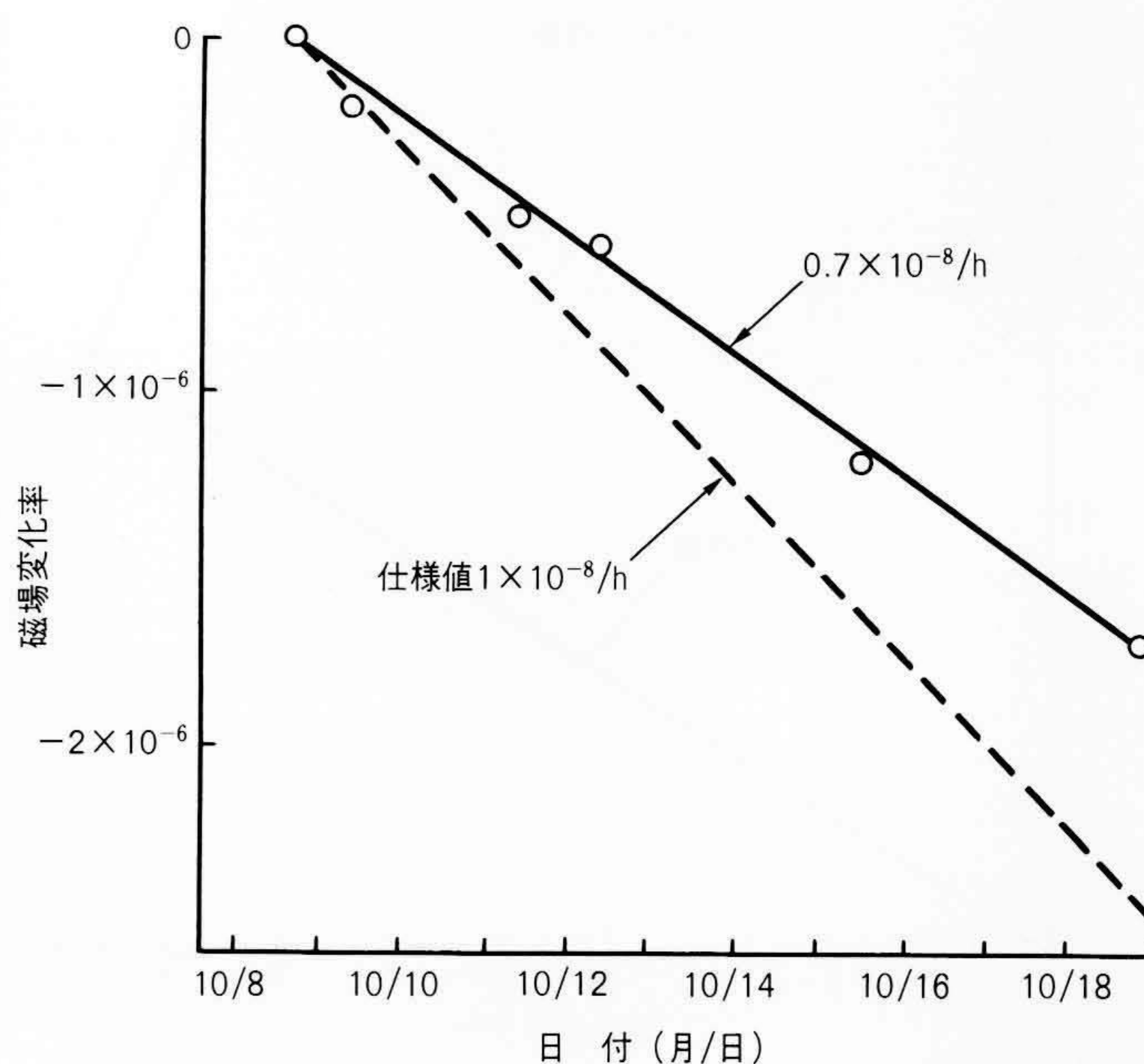


図7 磁場の経時変化 NMR信号の周波数のずれを10日間にわたって測定した。

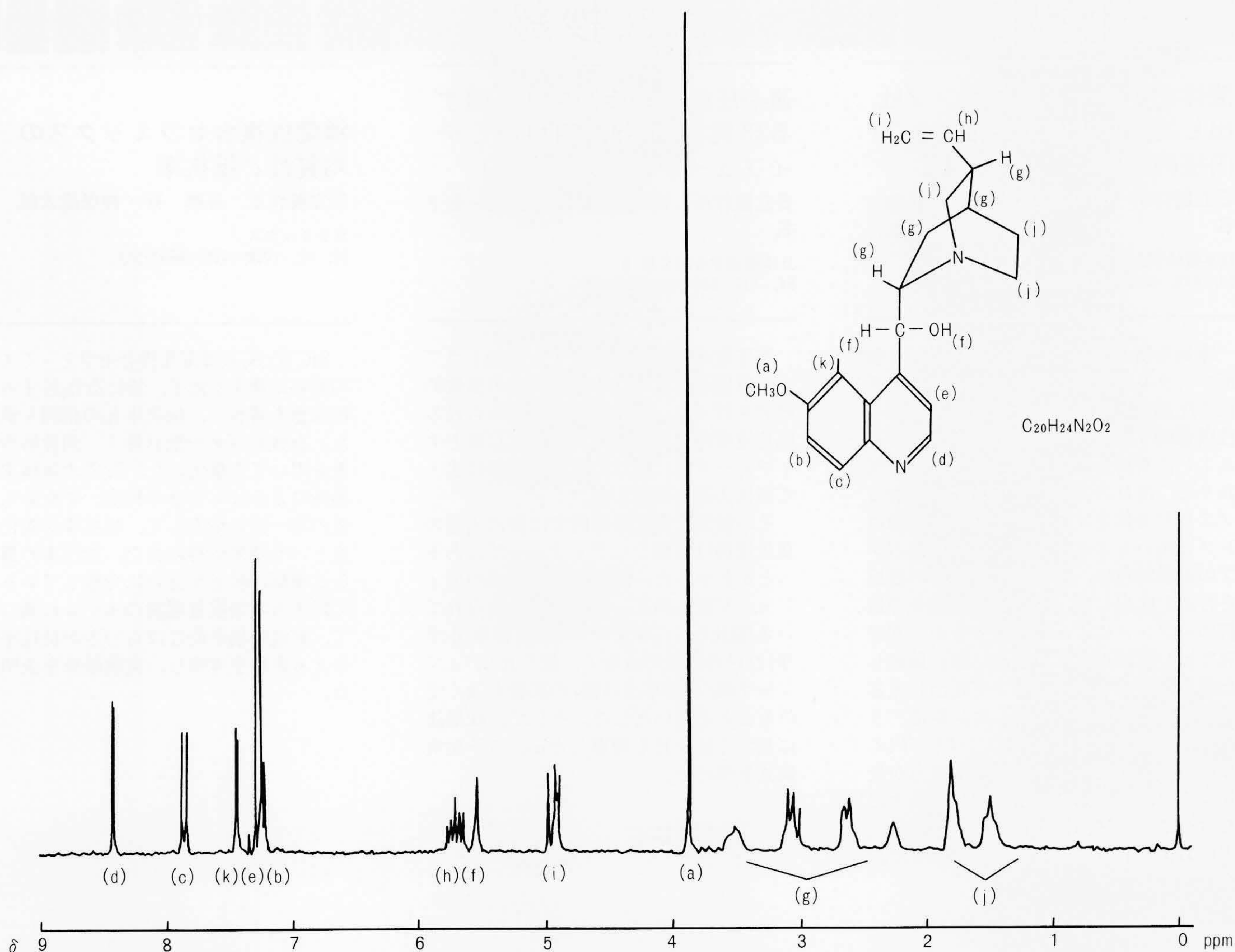


図8 NMR分析チャートの例(250 MHz, $\phi 10$ mm) 本例はキニーネでの ^1H -NMRスペクトルの化学シフトであり、おのこの化学結合手に対応する ^1H スペクトルのシフトが現れている。なお、右端の基準スペクトルはTMS(テトラメチルシラン)のものである。

6 結 言

NMR分析装置用として、6 T級の超電導マグネットを開発した。

本マグネットは $10^{-7}/\phi 10$ mmの高度な磁場均一度と $10^{-8}/\text{h}$ の磁場安定度を示し、液体ヘリウム蒸発量14 cc/hというきわめて高い断熱性能を持つクライオスタットに組み込まれている。

超電導マグネットは、NMR分析装置において、高安定度の高磁場を与える方法として最適であり、今後、さらに高磁界化の方向へ検討を進めたいと考えている。

参考文献

- 1) M.L. Leupold, et al.: Superconducting Joint between Multifilamentary Wires, Cryogenics p.215~219 (April, 1976)
- 2) M.W. Garrett: Axially Symmetric Systems for Generating and Measuring Magnetic Field J. of Appl. Phys. Vol.22, p.1091~1107 (1951)
- 3) W.A. Anderson: Electrical Current Shims for Correcting Magnetic Field, The Rev. of Scientific Instr. p.241~250 (March, 1961)

液体ダイオード給油ポンプ吐出し流量に及ぼす給油パイプ内径の影響

日立製作所 竹林昌寛・岩田 博・他 1 名

日本機械学会論文集 B
54, 499, 624~629(昭63-3)

家庭用冷蔵庫などに用いられている横形ロータリ圧縮機のなかには、シリンダ内を圧縮室と吸込室とに仕切り、溝内を往復運動するペーンを容積形ポンプのピストンに利用し、吸込弁、吐出し弁の代わりに、流れの方向により抵抗が異なるノズル形流体ダイオードを用いた給油ポンプを用いることがある。この給油ポンプの流量特性は、流体ダイオードの抵抗を含めた吐出し側、吸込側両流路系の抵抗のバランスによって決定するが、本研究では、給油ポンプの吐出し側に接続した給油パイプの内径がポンプ吐出し流量特性に及ぼす影響を検討した。給油パイプの内径の大きさによって、パイプ内の摩擦損失、速度ヘッド、油の慣性力が変化するため、ポンプ吐出し流量が最大になる給油パイプ内径が存在することを、実験および計算によって明らかにした。

遠心圧縮機の旋回失速に関する研究(第1報、羽根なしディフューザ流路幅の影響)

日立製作所 西田秀夫・小林博美・他 2 名

日本機械学会論文集 B
54, 499, 589~594(昭63-3)

高圧遠心圧縮機で発生する振動トラブルの原因と考えられる旋回失速の実験的研究を行った。高圧圧縮機に用いられる低比速度段を対象に、羽根車入口部とディフューザ部に設けた圧力変換器によって旋回失速を測定した。

その結果、低比速度段では旋回失速の発生原因は羽根なしディフューザにあることがわかった。旋回失速開始点のディフューザ流入角 α_{crit} は従来から知られている幅比(ディフューザ幅/羽根車外半径)だけの関数ではなく、絞り比(ディフューザ幅/羽根車出口幅)の影響も強く受けることを見いだした。そして、妹尾法に基づく絞り比も考慮した α_{crit} の予測実験式を求めた。

導電性複合セラミックスの均質性と抵抗率

日立製作所 高橋 研・神保龍太郎

セラミックス
22, 12, 1058~1061(昭62-12)

SiC-ZrB₂系導電性複合セラミックスの均質性に関する因子、特にZrB₂粒子の分散状態を解析し、抵抗率との相関を調べた。ZrB₂粒子の分散状態を、画像解析装置を用いて定量化した。ZrB₂の体積率の場所によるばらつきの程度、すなわち組成の均一性に依存して、抵抗率が変化するという結果が得られた。抵抗率の異なる2種類の粒子が互いに分散している系に対する実効媒質理論のモデルに基づいて、組成の場所的なばらつきが抵抗率に与える影響を考察し、実験結果を説明した。