

卓上サイズの NMR NMReady / ESR CMS8400 による定量分析のご紹介



nanalysis



 **ADANI**
from ideas to solutions

卓上型磁気共鳴装置

- 実験台の上に設置可能
 - ☞ 大型装置の導入の困難な場所にも設置可能
- 装置冷却用の付帯設備不要
 - ☞ ランニングコストの低減・メンテナンスフリー
- 簡単な操作でどなたでも測定可能
 - ☞ 専門家でなくても計測・分析

大型の装置と比べると？

- 大型装置
 - 高分解能・高感度
 - 多機能
 - 理想的なスペクトル
- 卓上タイプ
 - 控えめな分解能と感度
 - シンプルな機能
 - 簡単な操作

nanalysis NMRReady



卓上サイズ、冷媒フリー、タッチスクリーン搭載で
ストレスフリーの核磁気共鳴装置

ラインナップのご紹介

上位モデル -NMReady 60Pro-

| | |
|-------|---|
| 共鳴周波数 | 60 MHz (1.4 T) |
| 核種 | $^1\text{H}/^7\text{Li}$, ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P (dual mode) |
| 線幅 | <1.0 Hz (FWHM) |
| 感度 | 100:1 (1% エチルベンゼン) |
| マグネット | 永久磁石・冷媒不要 |
| サイズ | 30 x 28 x 49 cm |
| 重量 | 25 kg |



上位モデル -NMReady 60Pro-

- タッチスクリーン
- 5 mmNMRチューブ
- 重水素ロック
- 壁コンセントOK
- T1, T2, Nutation測定
- COSY, DEPT, HSQC, HETCOR
- パルスプログラミング
- デカップリング
- シグナルサプレッション



標準モデル -NMReady 60e-

| | |
|-------|---|
| 共鳴周波数 | 60 MHz (1.4 T) |
| 核種 | ^1H , ^{19}F or $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ (dual) |
| 線幅 | <1.2 Hz (FWHM) |
| 感度 | 40:1 (1% エチルベンゼン) |
| マグネット | 永久磁石・冷媒不要 |
| サイズ | 30 x 28 x 49 cm |
| 重量 | 24 kg |



標準モデル -NMReady 60e-

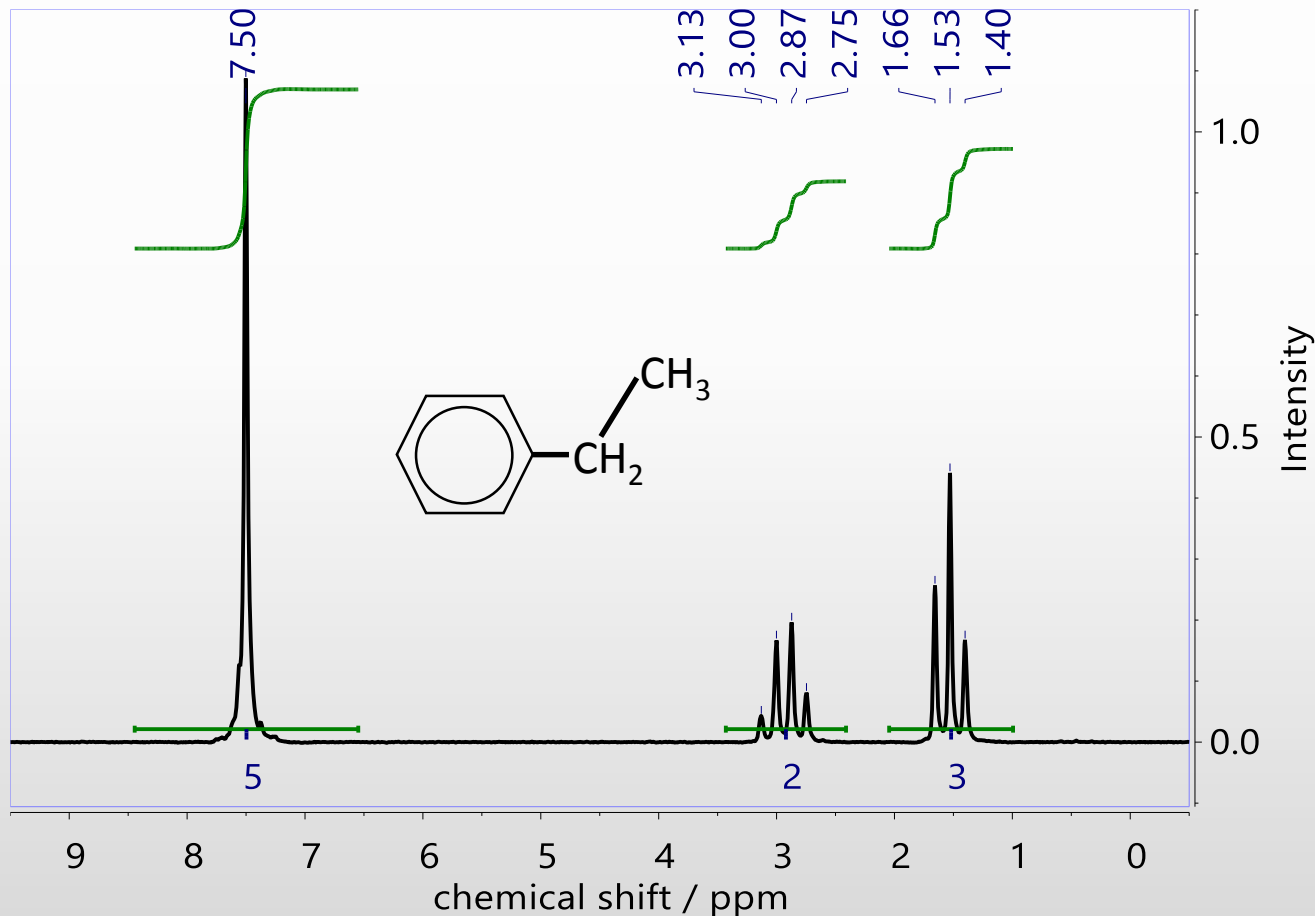
- タッチスクリーン
- 5 mmNMRチューブ
- 重水素ロック
- 壁コンセントOK
- T1, T2, Nutation測定
- 2次元NMR
 - ☞ COSY



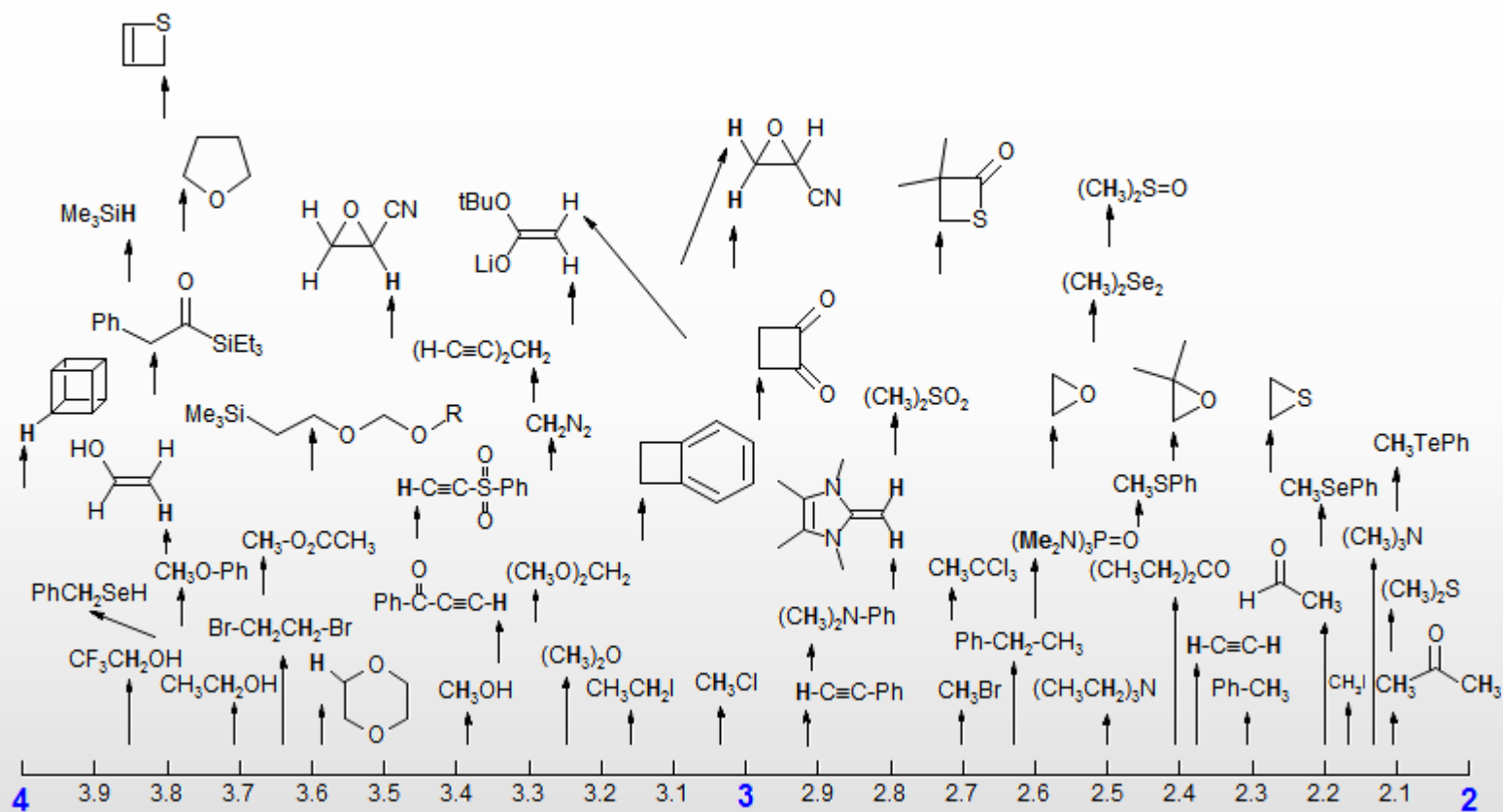
NMRの基本をおさらい

エチルベンゼンのNMRスペクトル

NMRスペクトルの基礎



化学シフト

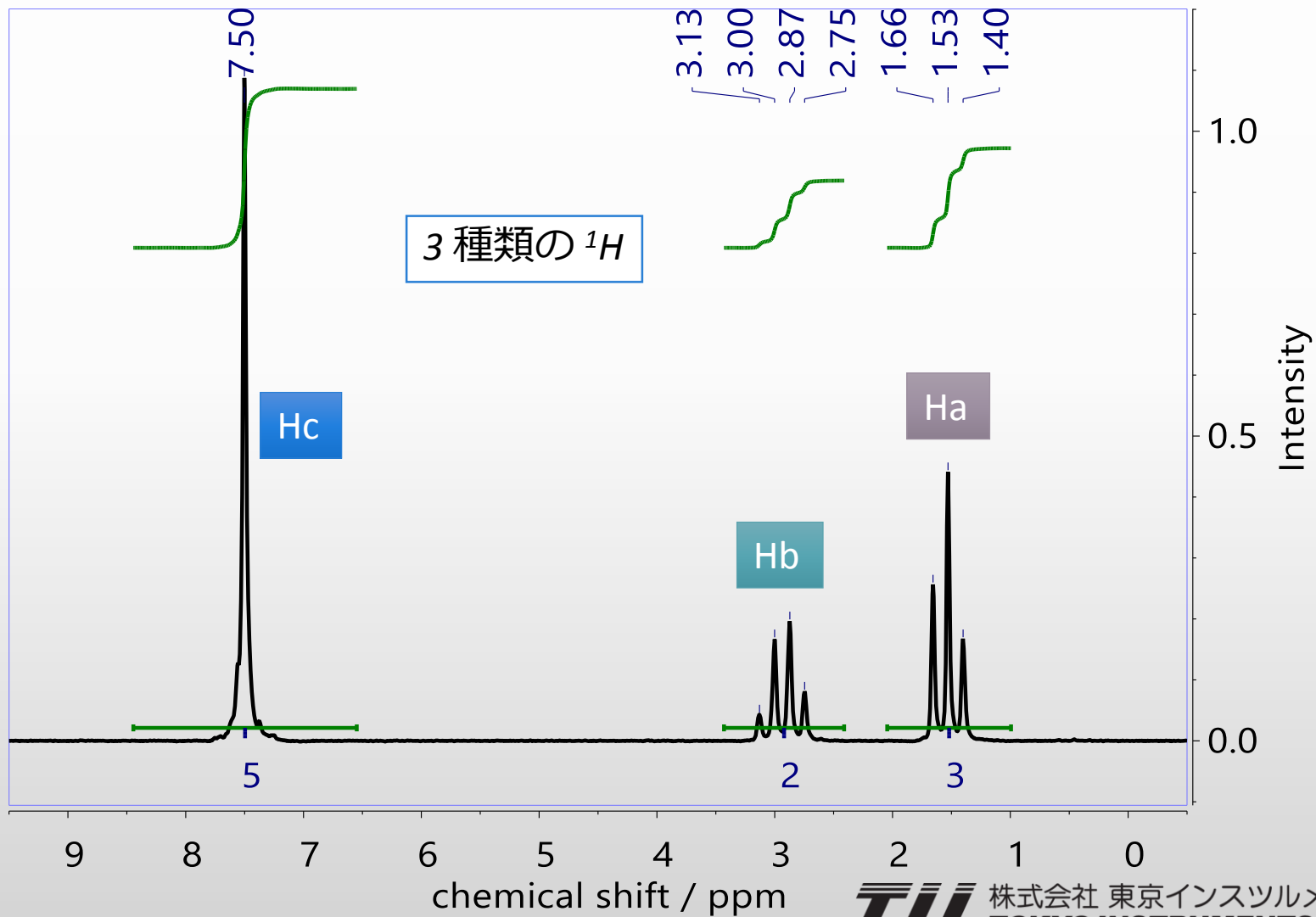


Chem605 “Proton chemical shifts”,

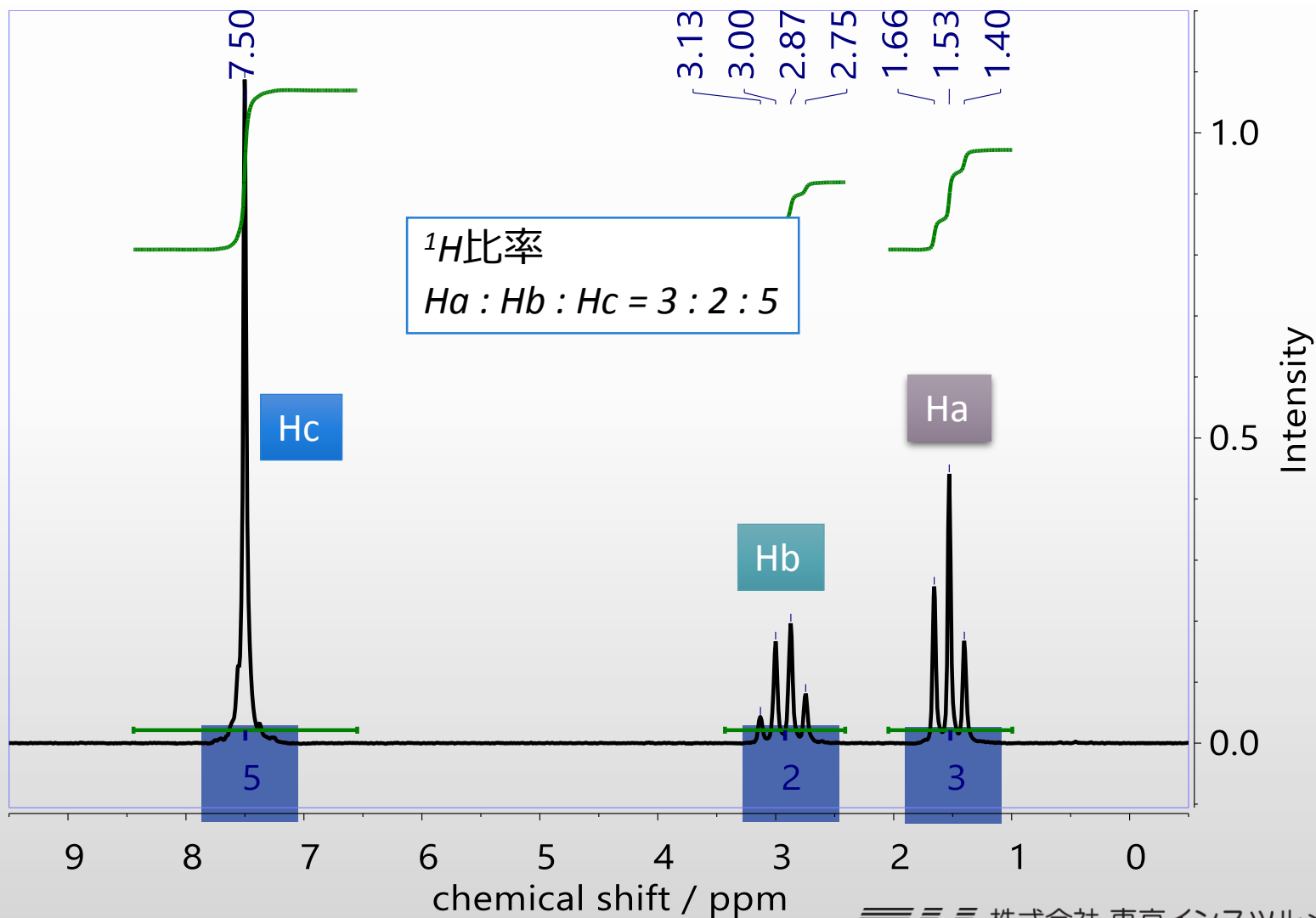
<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr-h/hdata.htm>

(2015/8/1参照)

エチルベンゼンの化学シフト

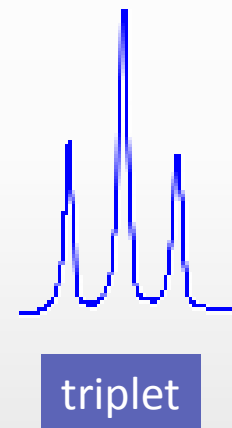
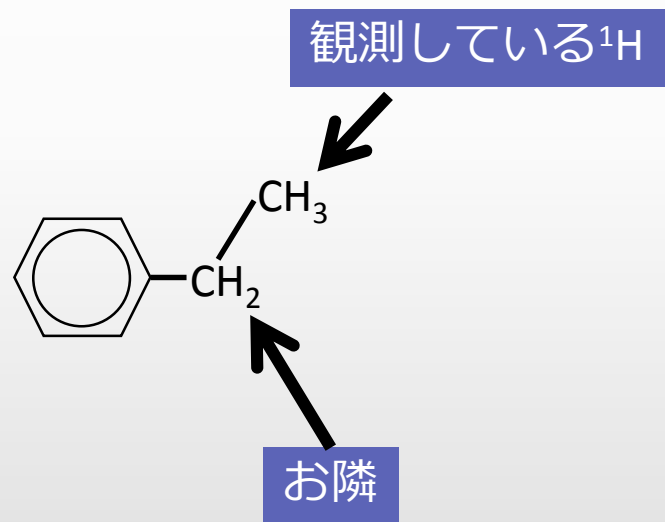


シグナル強度

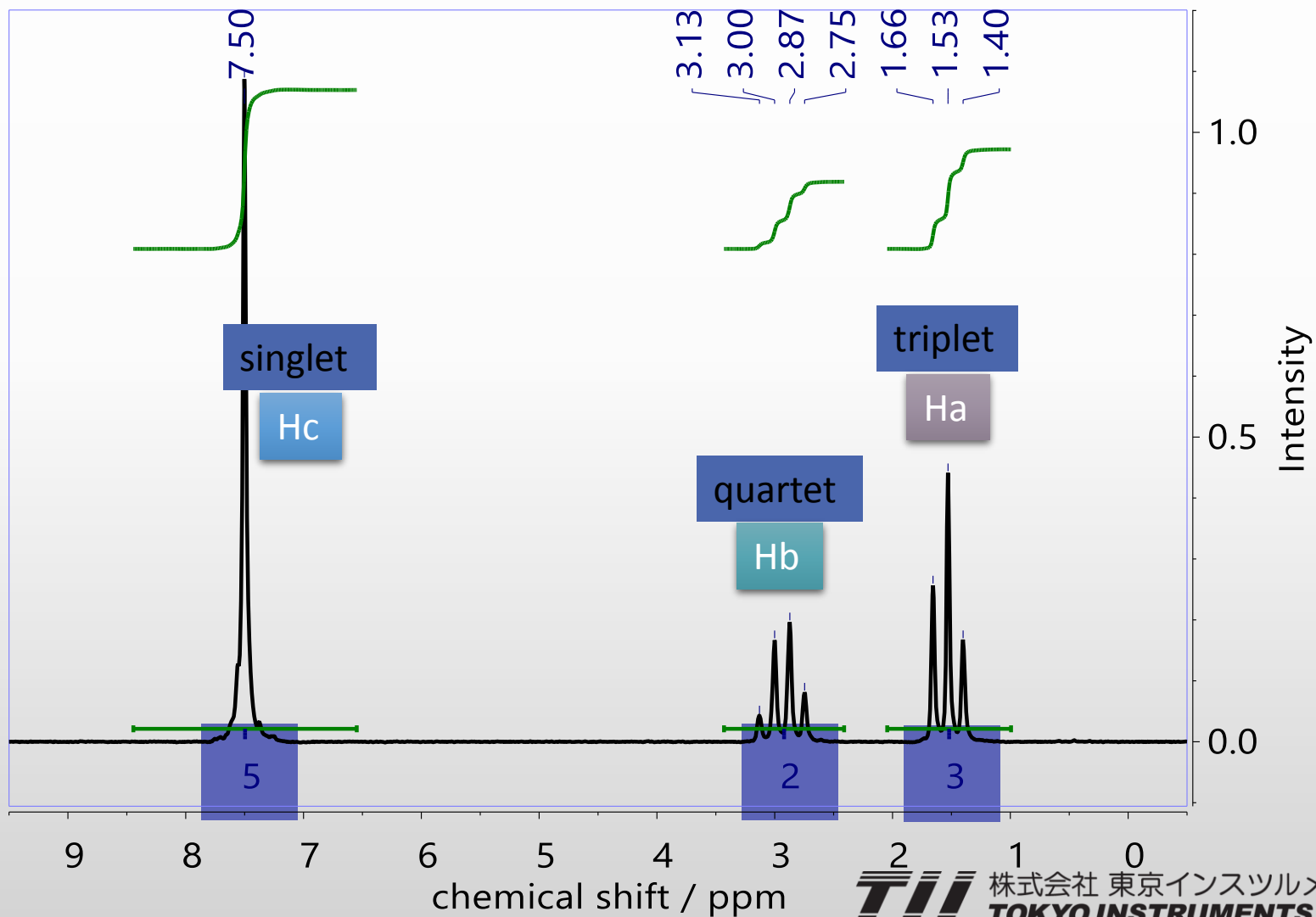


スピン結合

お隣の ^1H の数を反映



エチルベンゼンのスピンの結合



スピン結合

| | | | |
|---|---------|---------------|---|
| | singlet | 1 | 0 |
|  | doublet | 1 1 | 1 |
|  | triplet | 1 2 1 | 2 |
|  | quartet | 1 3 3 1 | 3 |
|  | pentad | 1 4 6 4 1 | 4 |
|  | sextet | 1 5 10 10 5 1 | 5 |

化学種の特定

化学シフト

Ha
(1.5 ppm)

Hb
(2.9 ppm)

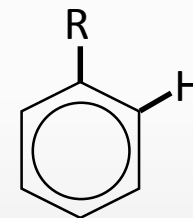
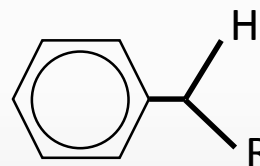
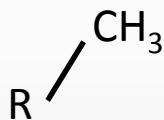
Hc
(7.5 ppm)

信号強度

3

2

5

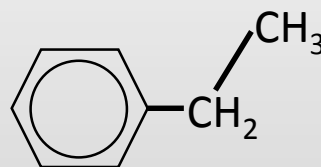


スピン結合

triplet

quartet

singlet ?



混合物の濃度分析

- NMRで混合物の濃度分析をするメリット
 - ☞ 化学種との関連が明確なので、解析が容易



卓上タイプで大丈夫？

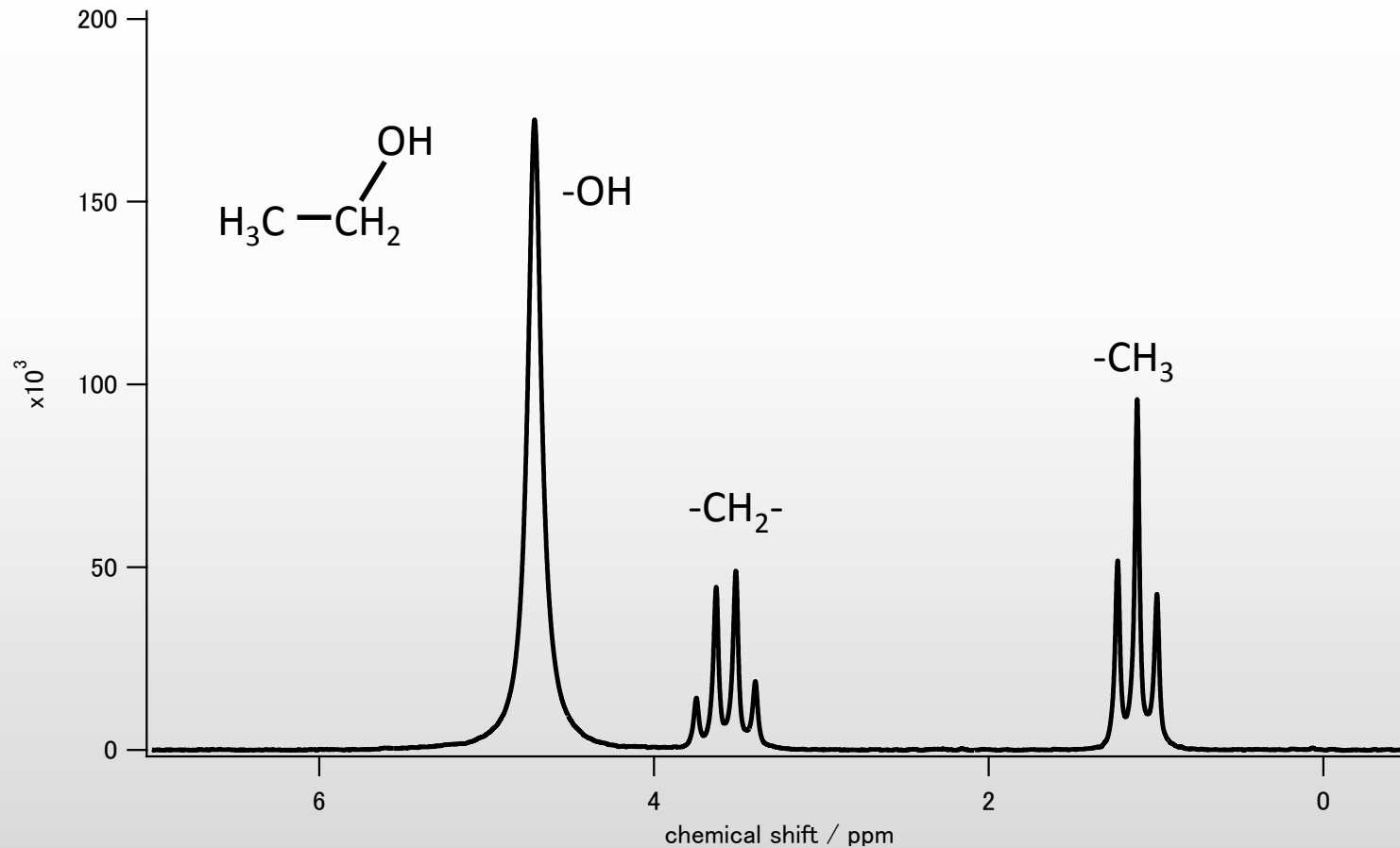
濃度分析例のご紹介

—蒸留酒のアルコール濃度分析—

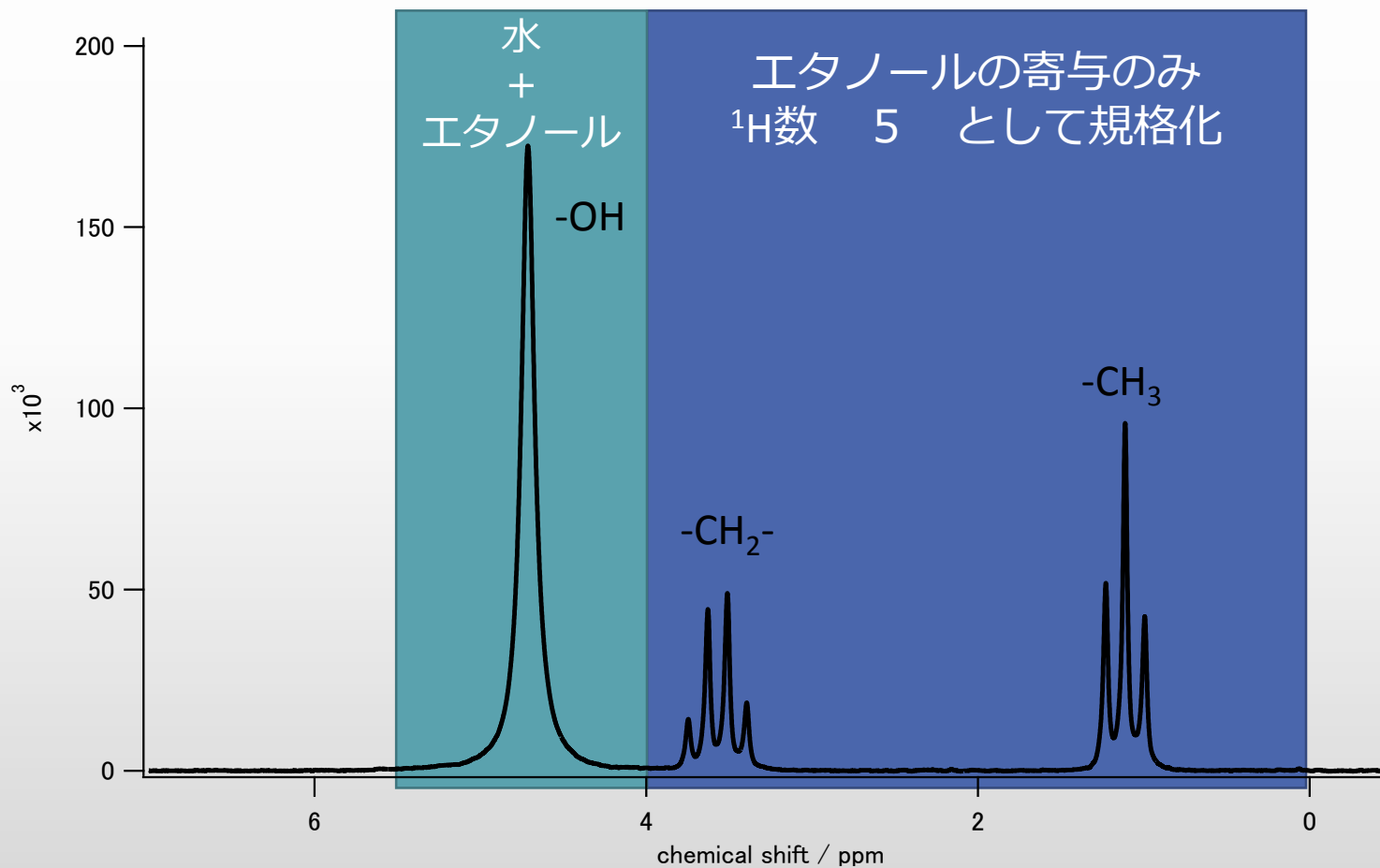
測定の流れ

- ① 混合比の異なるエタノール:水混合試料を調整
- ② それぞれの試料のNMRスペクトルを取得
- ③ スペクトルを解析して、検量線を作成
- ④ 対象サンプルを測定して混合比の検討

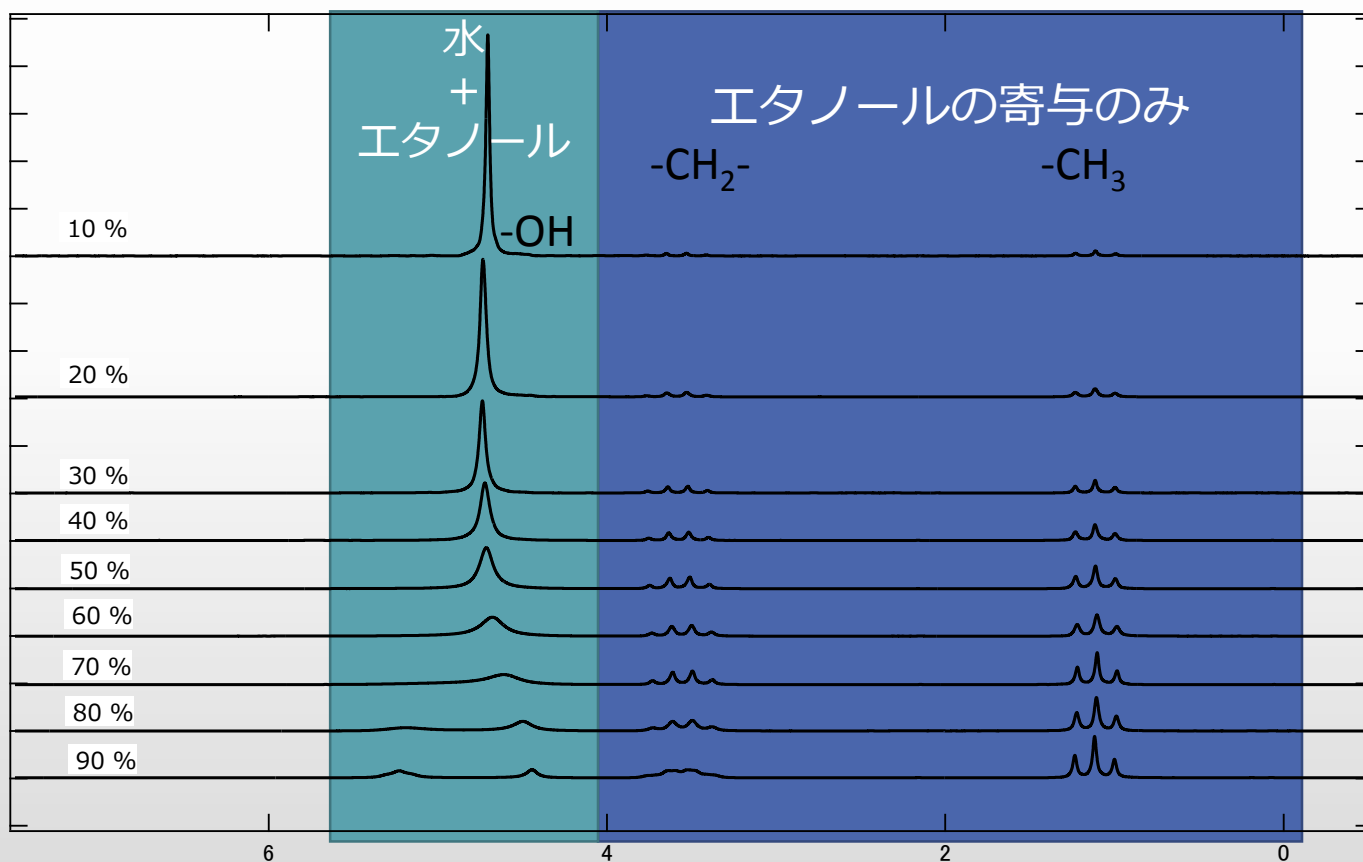
エタノール水溶液のスペクトル



定量の準備



アルコール濃度と信号強度

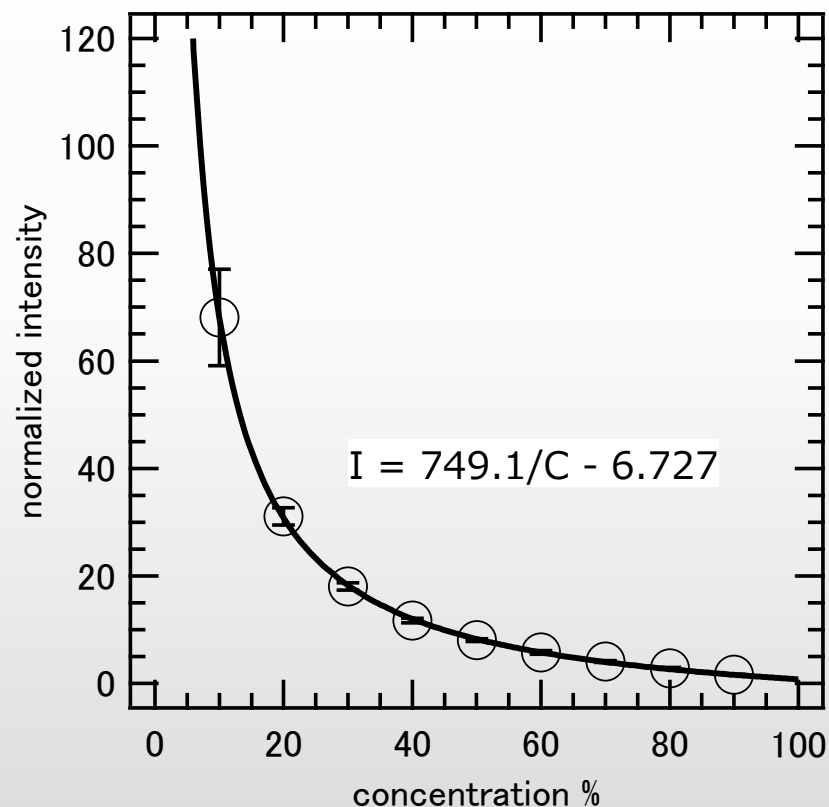


検量線

- エタノール濃度に対して、規格化した-OHのシグナル強度をプロット

- 近似曲線

$$I = 749.1/C - 6.727$$



実測例

| | 焼酎 | バーボン | ウイスキー |
|------|-------|-------|-------|
| 表示度数 | 25 | 40 | 43 |
| 積分強度 | 22.90 | 12.37 | 11.38 |
| 測定値 | 25.3 | 39.2 | 41.4 |

卓上タイプNMRでの定量測定

- NMRで混合物の濃度分析をするメリット
☞ 化学種との関連が明確なので、解析が容易



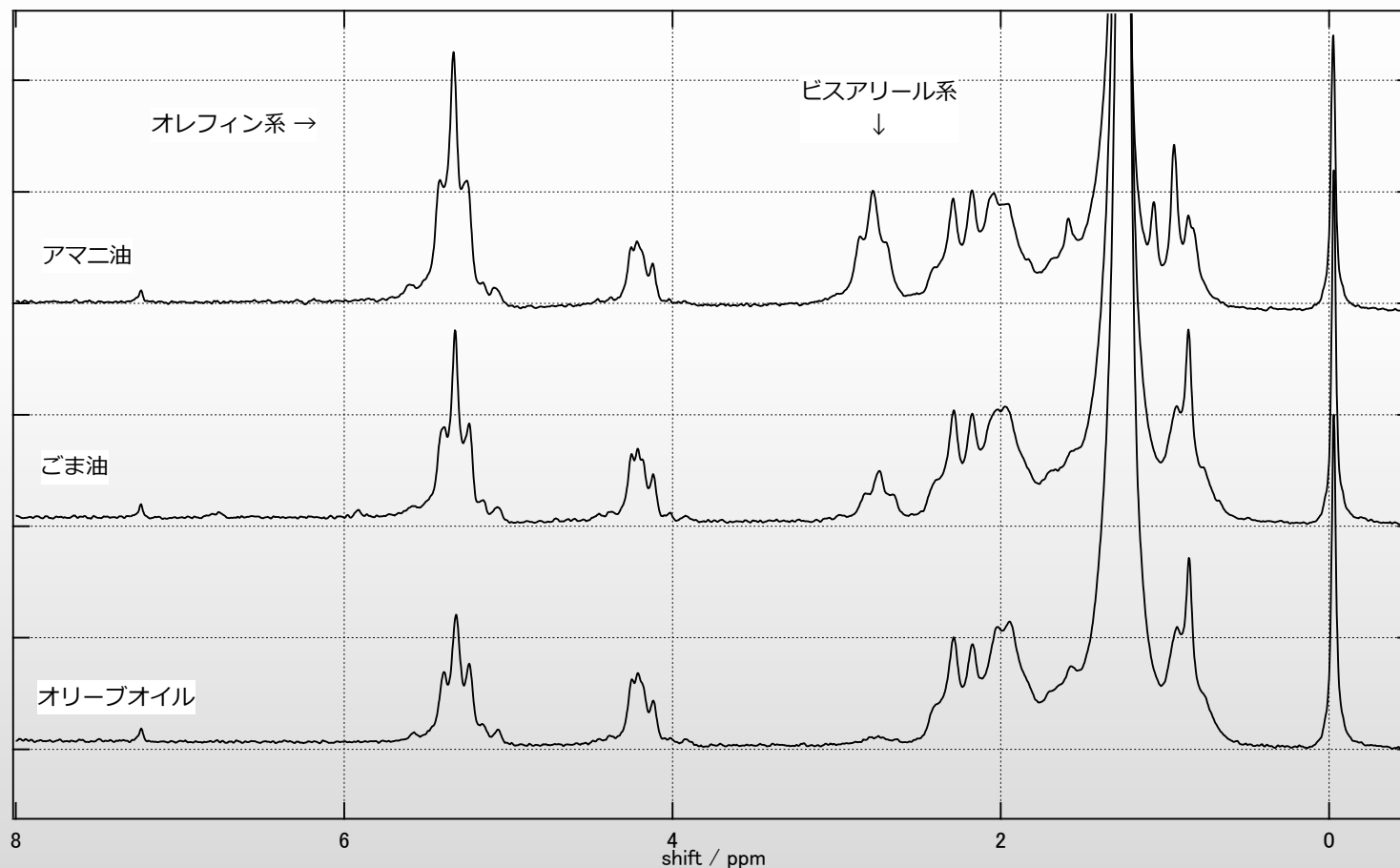
卓上タイプで大丈夫？



卓上タイプでも大丈夫！

サンプルスペクトル

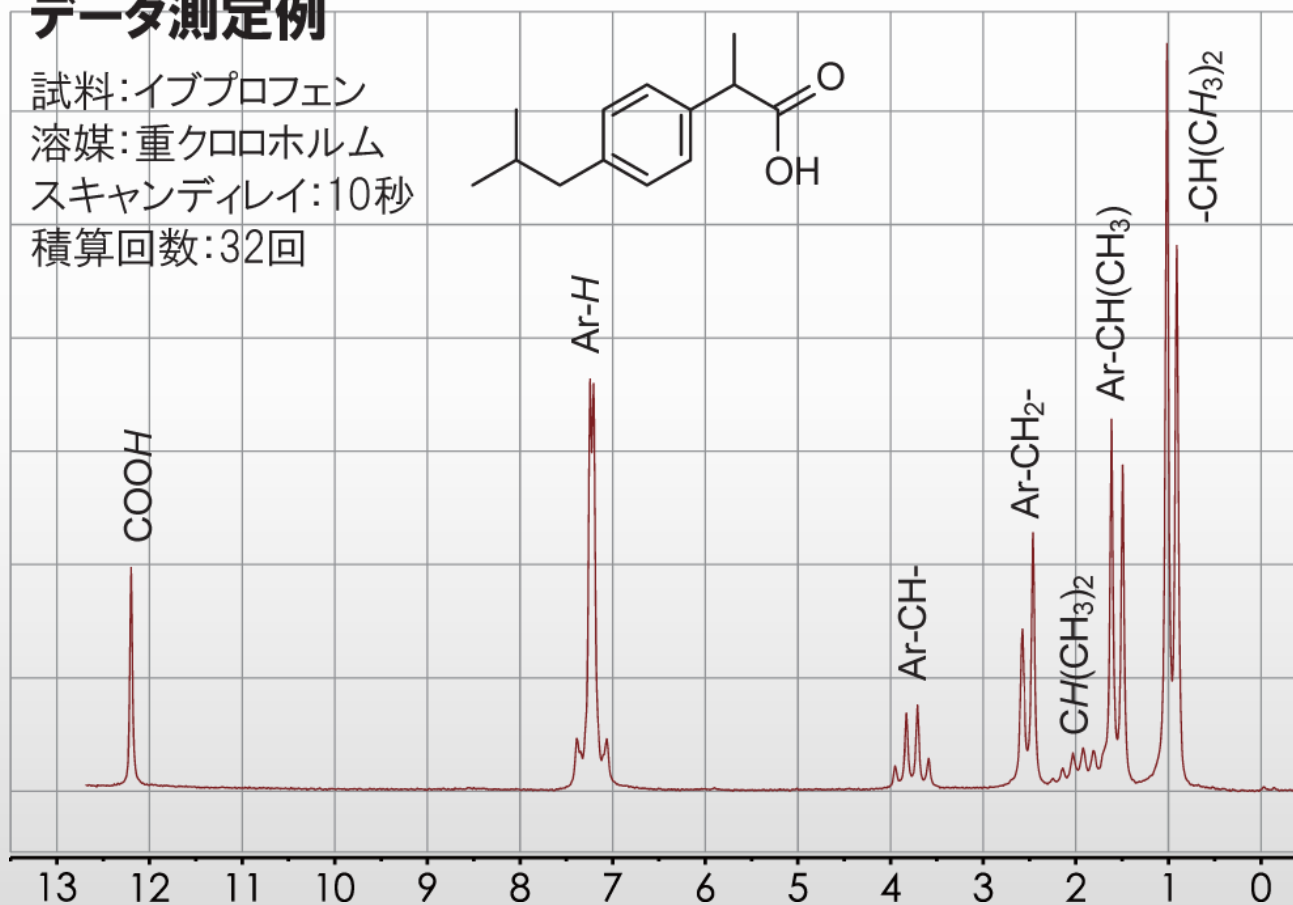
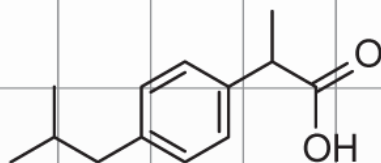
食用油の測定結果



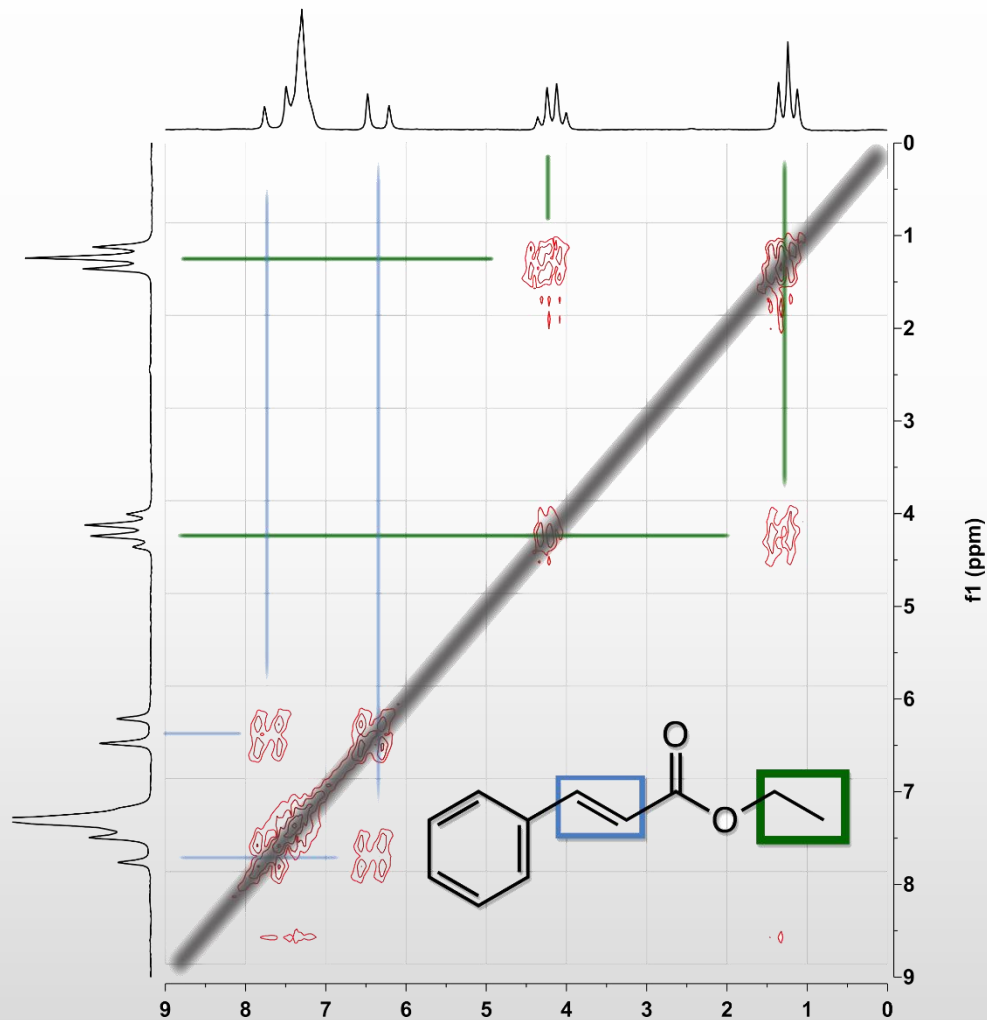
測定例 -1D ibprofene-

データ測定例

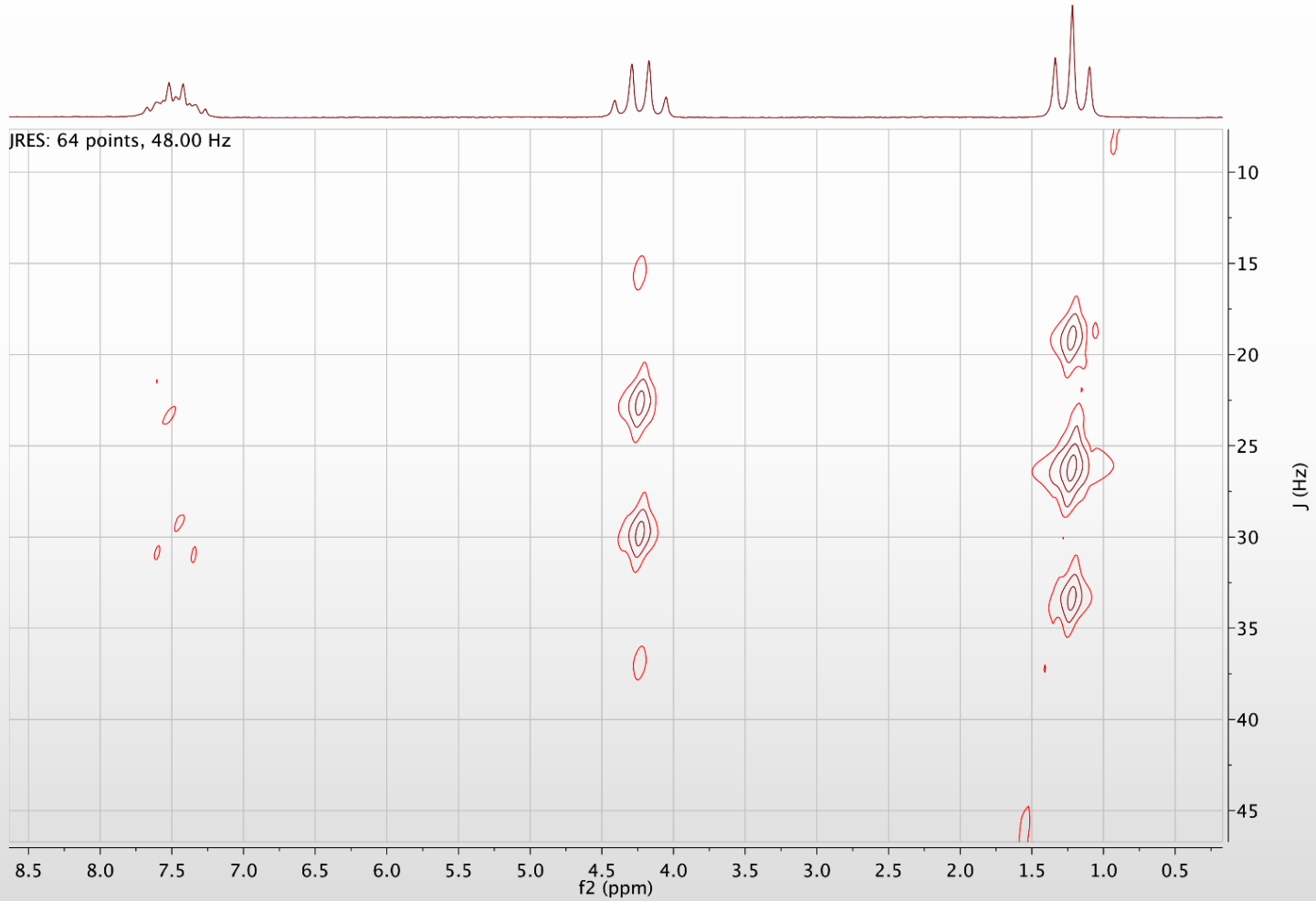
試料:イブプロフェン
溶媒:重クロロホルム
スキャンディレイ:10秒
積算回数:32回



測定例 -2D HHCOSY-



測定例 -JRES-





CMS 8400



卓上サイズ、冷媒フリー、オートチューン搭載で
簡単操作の電子スピン共鳴装置

製品紹介 - CMS8400 -

| | |
|----------|---------------------------|
| 感度 | 8x10 ¹³ spin/T |
| 分解能 | 0.006 mT |
| 最大磁場強度 | 0.7 T |
| 走引幅 | 10 ⁻⁴ – 0.65 T |
| マイクロ波周波数 | Xバンド |
| マイクロ波パワー | 0.01 – 200 mW |
| チューニング | 自動 |
| 共振器 | TE ₁₀₂ |
| Q値 | 5000 |
| サイズ | 53 x 42 x 35 cm |
| 重量 | 56 kg |



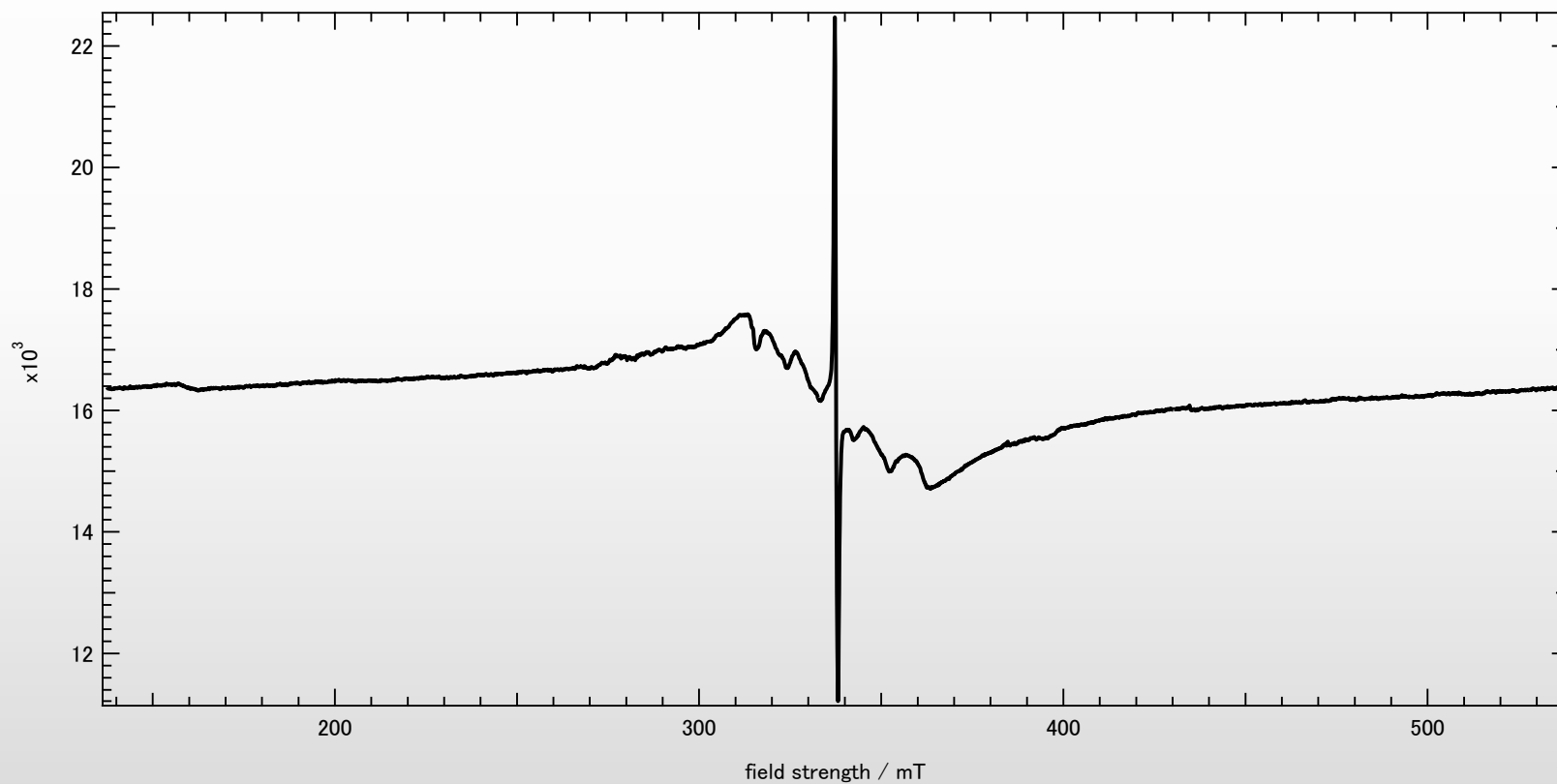
そもそも何を見ているの？

- 不対電子
 - 遷移金属
 - 活性酸素
 - ラジカル
 - 格子欠陥
などなど

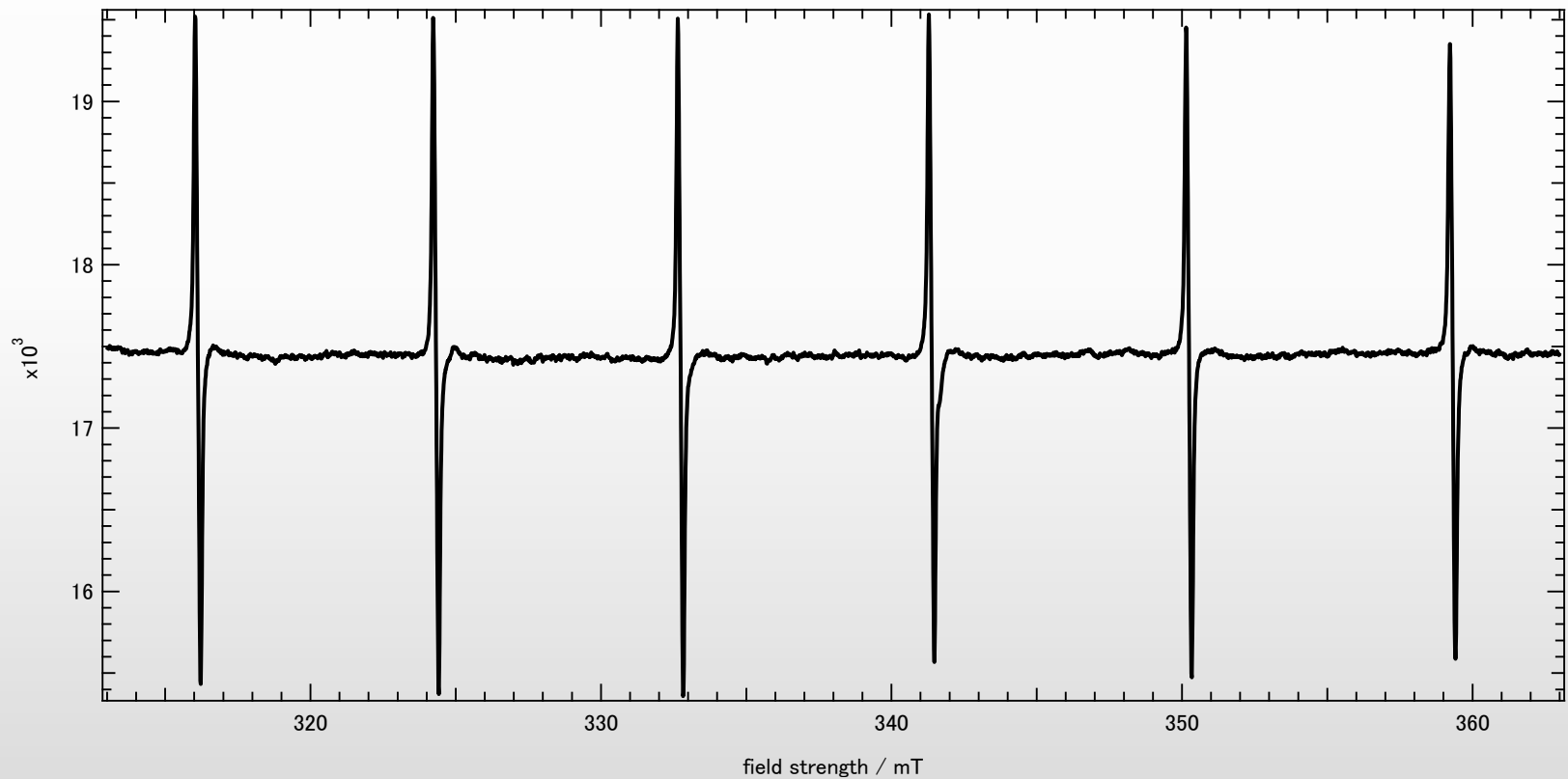


何はともあれ
測定例のご紹介

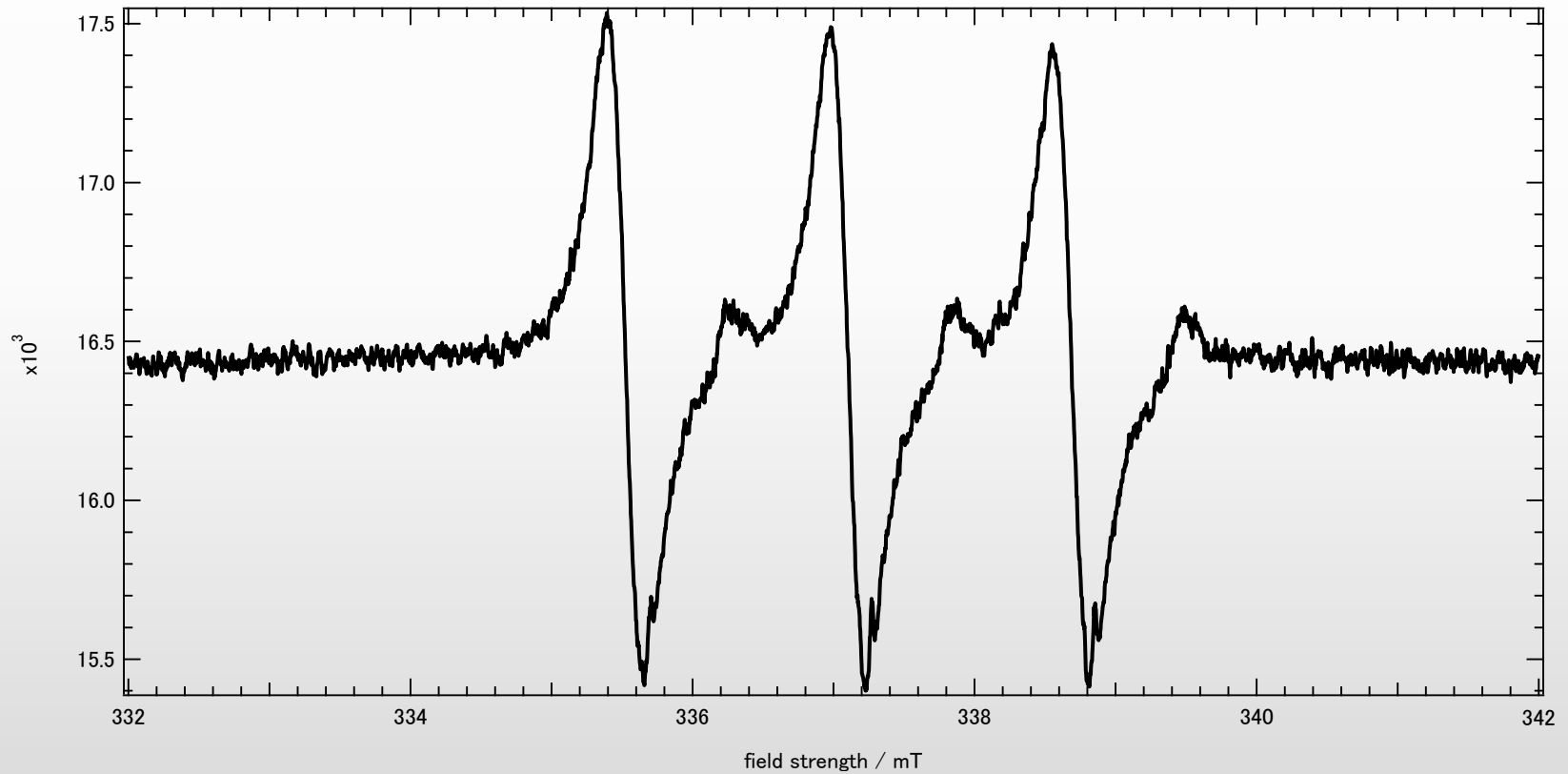
茶葉(緑茶)



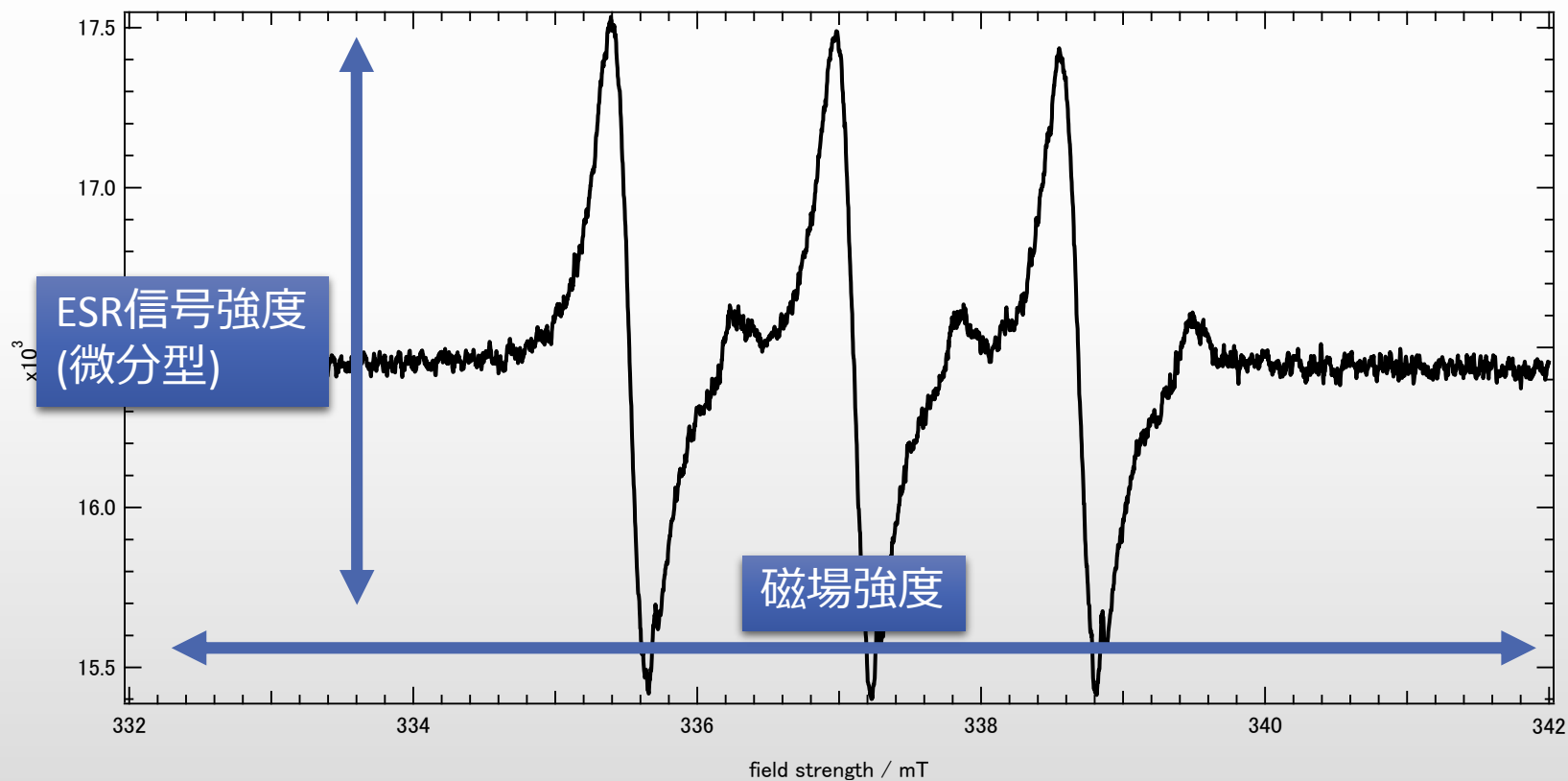
遷移金属(Mn^{2+} in MgO)



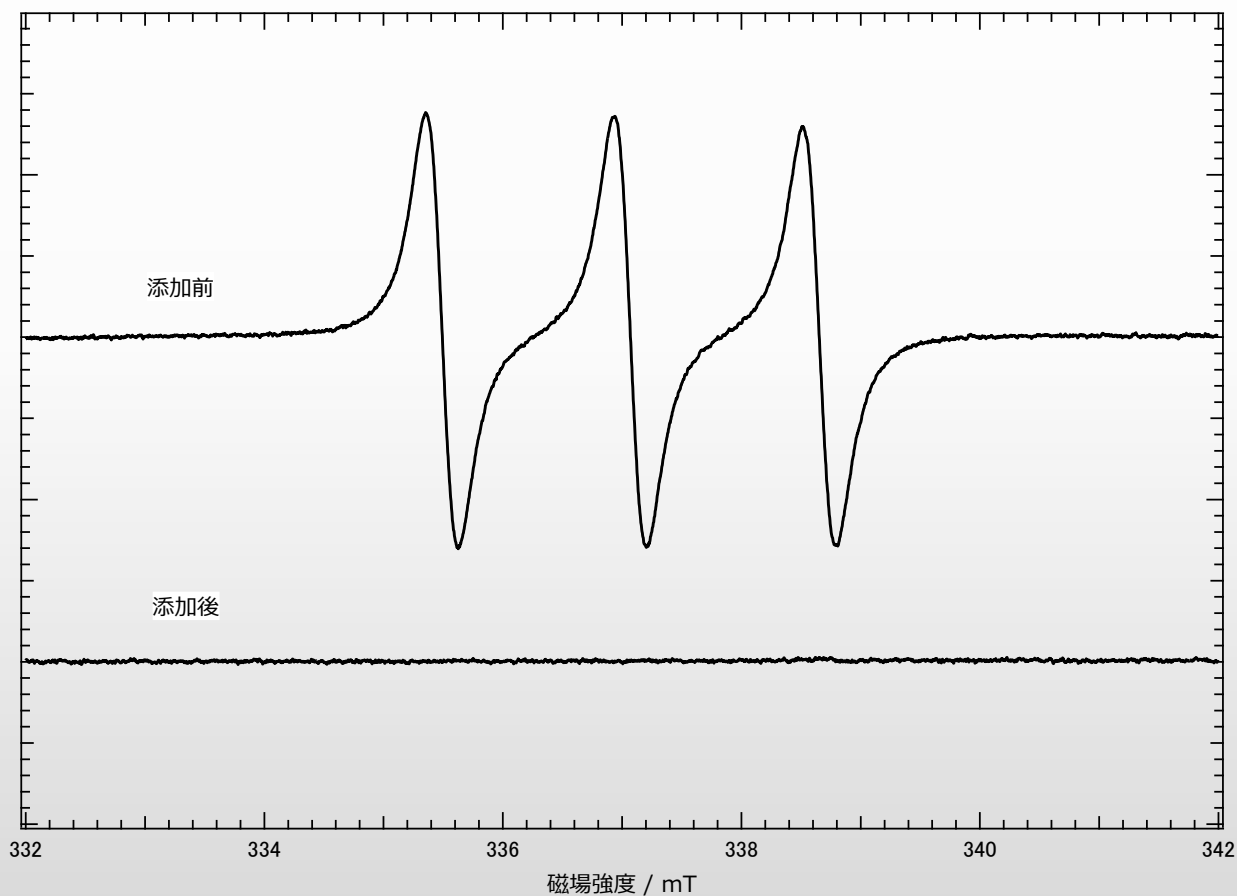
安定ラジカル(TEMPOL)



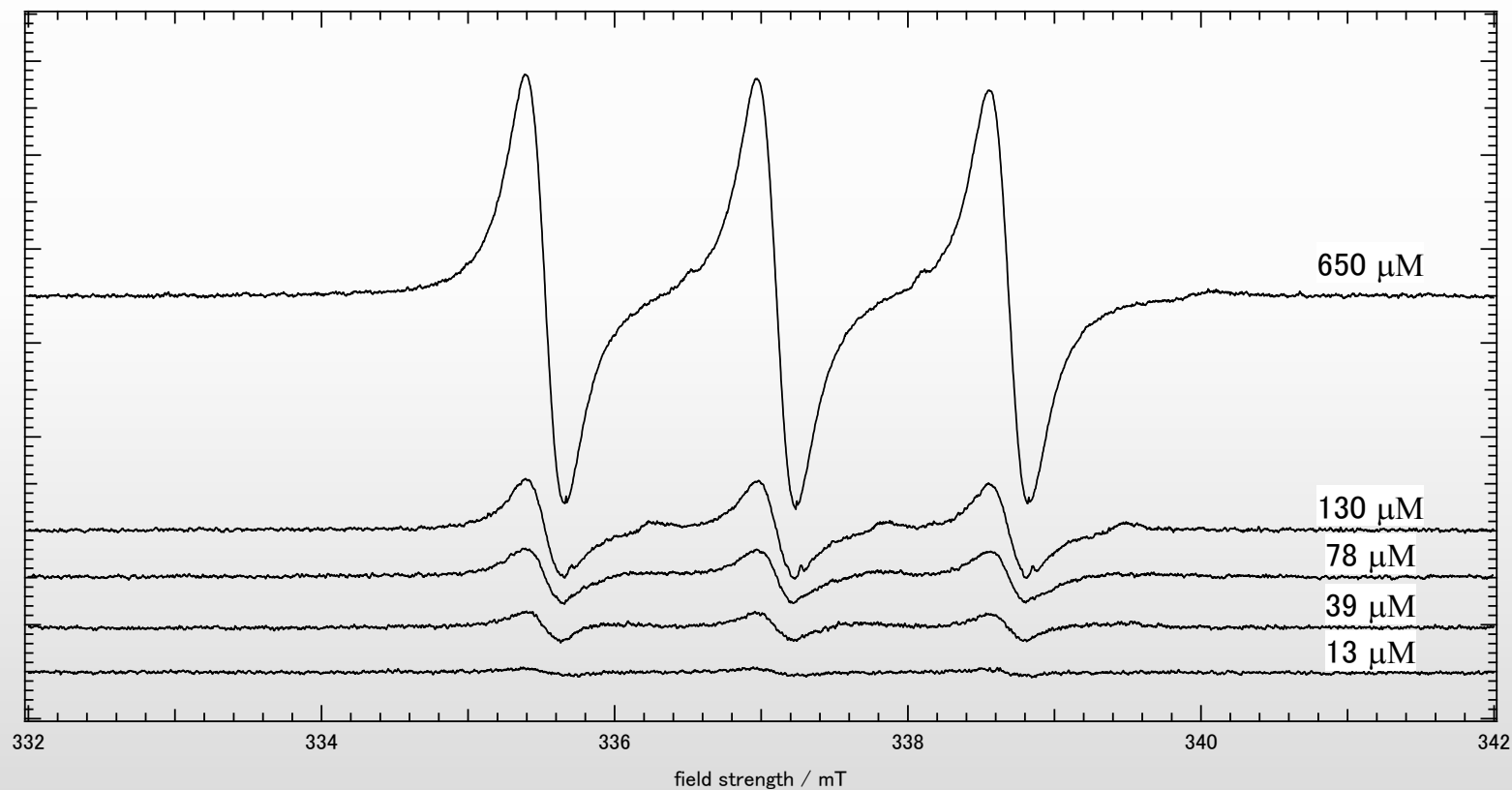
スペクトルの読み方



ビタミンCによるラジカル消失



TEMOLの濃度と信号強度

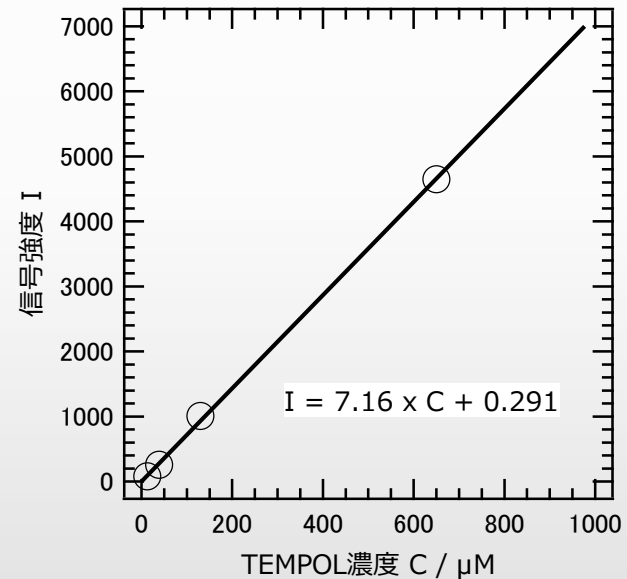


検量線

- TEMPOL濃度に対して信号強度をプロット
- 近似曲線として

$$I = 7.16C + 0.291$$

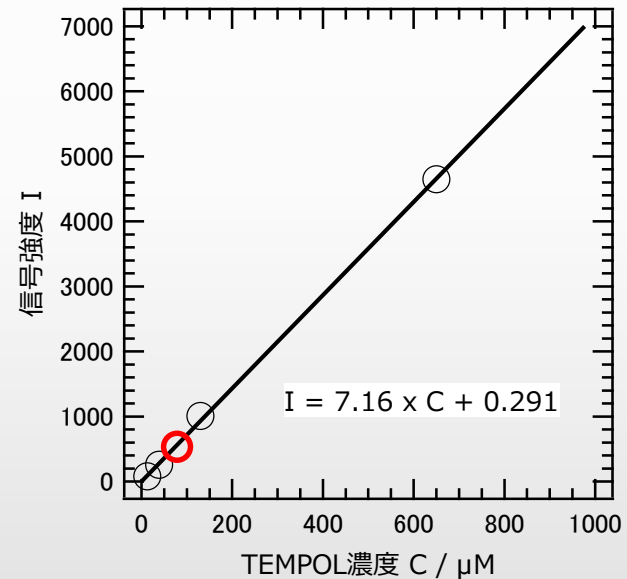
を引いた



測定例

- 78 μM に調整した TEMOL溶液を測定
- 信号強度 532.22
- $I = 7.16C + 0.291$ より濃度を求める

👉 74.3 μM



まとめ

- 磁気共鳴装置での定量測定は必ずしも大型の装置でなくても可能
- 測定頻度が高い場合、お手元に置ける卓上タイプが大活躍
- 大型装置で、確立した分析手法を卓上型に落とし込むことで、実地での分析を可能に