

NR-50 液体窒素再凝縮装置

■ 用意する道具 ハサミ、カッターナイフ、接着剤（木工用推奨）、接着剤をのりしろに塗るための爪楊枝、ピンセット

のりしろ
山折り
谷折り
切り取り線

ベース
本体外板
支柱上部
本体中
支柱留め具
ベース接合部
ベース

コンプレッサー
コントローラー

組み立て説明

① パーツをそれぞれ組み立てて下から順に接着してください

② コントローラーをコンプレッサーの前面に合わせて接着する

③ マグネットのペーパークラフトと合わせて配置してください

※支柱はマグネットのサイズにあわせてお選びください

※支柱に巻き付け接着

※支柱に通してベースに接着

※支柱に帯部分を接着

ベースを貼る

600MHz 用支柱
4~500MHz 用支柱
ベース 2

キョウメイ



contents

新年度のご挨拶 「JEOL RESONANCE の新製品にご期待ください！」

開発秘話 極低温プローブ「UltraCOOL プローブ」「SuperCOOL プローブ」の開発

Information

- NMR 装置及び ESR 装置の販売元 変更につきまして
- 定量 NMR (qNMR) ビギナーズコースを開設

NMR 講習会スケジュール

机に飾ろう！ NMR 装置ペーパークラフト「NR-50 液体窒素再凝縮装置」

■ アプリケーションノート ■

- 感度の高いスペクトルを得るためのくり返し時間 ~ 最大効率測定
- 知っている、ちょっと幸せになれる Delta Tips「ファイルブラウザ編 (1)」
- ESR 用特殊セルのご紹介 - 大口径試料管 -

新年度のご挨拶

JEOL RESONANCE の新製品にご期待ください！

東日本大震災が発生した2011年3月11日、私たちは4月1日のJEOL RESONANCEという新会社設立に向けた準備を急ピッチで進めていた真最中で、計画停電の中でも懐中電灯の灯りで資料作りをしていたことが思い出されます。あれから3年、東北地方にはまだ傷跡が残っていますが、復興に向けた人々の前向きに取り組む姿勢、それを支援する人々、まさに「がんばろう日本」という旗印のもと、復興に向け日本という国が一つになり、この不幸な出来事を乗り越えようとしています。日本という国、人々の底力が試されているのかもしれない。

人々の暮らしの安全と豊かさを実現するため、そして人々に夢を与えるためには、科学技術の発展は不可欠なものです。JEOL RESONANCEはこの3年、科学技術の基盤を支えるための分析機器を国産機器として開発してきました。私たちはただ単なる機器メーカーとして機器を提供するだけではなく、この機器を有効にご利用いただき、研究者が良い成果が得られるよう研究者の分析の支援をしていくことこそが、私たちの存在意義であり、日本の科学技術の発展を下支えすることだと考えています。分析機器、分析の世界においても「がんばろう日本」です。今、私たち日本の機器メーカーの底力が試されています。

JEOL RESONANCEとしても核磁気共鳴装置、電子スピン共鳴装置を通じ、研究者と共に科学技術の発展に貢献できるよう、努力してまいります。尚、昨年12月25日にJEOL RESONANCEは日本電子の100%子会社となりました。今後は日本電子の一員として、さらなる成長に挑戦し続けます。

今回の「キョウメイ」でも新しく開発したUltraCOOLプローブ、SuperCOOLプローブをご紹介させていただいています。感度を大幅に向上させ、測定時間を大幅に短縮することのできるプローブです。積算時間を要するような測定でも短時間で結果を得ることができ、お客様のご研究のスループット向上を実現することができます。すでに販売実績も積んできており、ご使用されたお客様からはご満足のお言葉をいただいております。今後もJEOL RESONANCEから発表される製品にご期待ください。



代表取締役社長 穴井 孝弘

極低温プローブ 「UltraCOOL プローブ」 「SuperCOOL プローブ」の開発

圧倒的な感度

車でいえば F1 のようなものかもしれない。極低温プローブは、60 年におよぶ NMR の歴史のなかでも、画期的なイノベーションのひとつだ。常温プローブを使った場合に比べて、感度が 2~5 倍、分析の所要時間を 4~25 分の 1 まで短縮することができる。これまで数日かかっていた分析を、ほんの 1 時間程度で終わらせることができる。計算だ。「まったく別物」というユーザのつぶやきも大いになつづける。しかし、この分野で JEOL RESONANCE は完全に出遅れていた。初めて極低温プローブが市場に登場したのは 2001 年のこと。それから 10 年が経過しても、JEOL RESONANCE は対抗する製品をリリースできないでいた。



自社開発へのこだわり

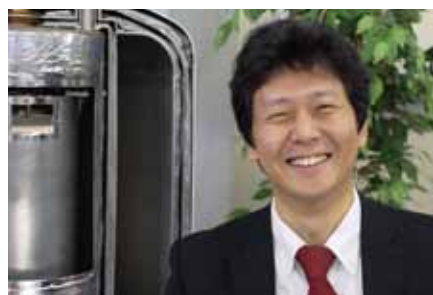
サンプルが放出するきわめて微弱な電波信号を捉えることを使命として課せられたプローブにとって最大の課題はノイズだ。コイルや検出器の回路のなかの自由電子の不規則な熱振動が作り出すノイズ（熱雑音）は、サンプルからの信号を埋もれさせてしまう。長く開発者にとっても分析するユーザにとってもやっかいな敵として有り続けてきた。熱雑音を小さくするには温度を下げればよい。だが、熱雑音の存在が発見されたときから知られるこのシンプルな原理を、プローブで再現するのは簡単ではない。熱雑音を有効なレベルまで抑えるためには、-200℃~-250℃にまで冷却する必要がある。それ自体は冷凍装置で冷やしたヘリウムガスや液体窒素を循環させれば実現できる。だが、サンプルを凍らせてしまったのでは分析は不可能だ。そのため、プローブ内の

コイルとサンプルを格納する空間は、真空断熱層で完全に分離しなければならない。その温度差は実に 300℃にも達する。過酷な環境でも正確に動作するよう各部を最適化するのには、大きな困難を伴った。先行する他社のなかには、自社での開発を早々とあきらめ、プローブ専門メーカーの技術に頼ることを選択したところもある。だが、JEOL RESONANCE は、あくまでも自社開発にこだわりつづけた。専門メーカーとして、NMR の心臓とでもいうべきデバイスの開発を、外部に依存することを潔しとしなかったのだ。しかし、その間にも時間は急ぎ足で過ぎていく。

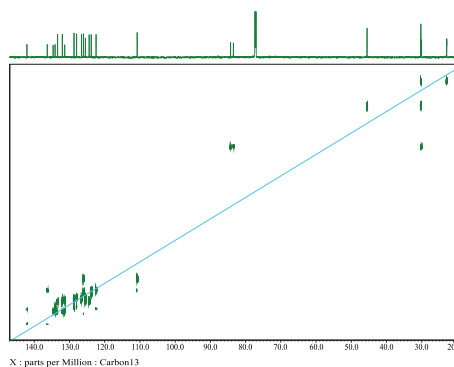
逆襲の始まり

「こうなってしまった以上、なんとしても急がねばならんだろう」JEOL RESONANCE の社長室。前社長の高橋完次は、朝倉の前に座り、洗面を崩せないでいた。

2011 年 11 月、NMR 市場最大の国際学会である ENC で、ライバル社がそれまでのものに比べて初期費用、ランニングコストとも約半額に抑えた極低温プローブを発表したのだ。従来のヘリウムガスを循環させるタイプに比べ、冷却温度は 50℃高い-200℃で、感度は約半分に抑えられていたが、その価格、維持費はユーザの心を捉えるのには十分だった。この時点で JEOL RESONANCE は、-250℃のタイプの研究開発を続けていたものの、製品化するにはいたっていなかった。まして-200℃タイプなど、構想すらできていなかった。営業現場に立ち、ユーザと接してきた朝倉も、急がねばならないことを痛感していた。複数の案件で極低温プローブがないことを理由に、他社との競合に敗れてきていたのだ。



ソリューションマーケティング部
副課長 朝倉 克夫



15 mg AM-2201 benzimidazole along (FUBIMINA.1) in CDCl₃
13C 2D-INADEQUATE, 256 scans, 800MHz UltraCOOL Probe
The data were kindly provided by Dr. Goda (NIHS).

「わかりました」
小さくうなづくと、朝倉は手渡された辞令を胸ポケットにしまった。そこには「極低温プローブ開発プロジェクト・プロジェクトマネージャーを任ず」と記されていた。

2013 年、満を持して登場した JEOL RESONANCE の極低温プローブ「UltraCOOL プローブ」と「SuperCOOL プローブ」。常温プローブとは比較にならない高感度に加え、冷却したままの状態でマグネットへの取り付け・取り外しができること、温度可変測定が可能であることなど、従来品にない使い勝手を実現した製品の誕生に至る軌跡をご紹介します。

続きは Web で
<http://www.j-resonance.com/products/story/>

核磁気共鳴装置 講習会スケジュール

弊社では製品をご採用いただいたお客様に装置の性能をフルに発揮していただけるよう定期的に講習を行っております。お客様の多様なニーズに合うように豊富なコースが準備されており、効果的に必要な知識・技能を修得していただくことができます。

■ 場所：日本電子株式会社
本社・昭島製作所 開発館
■ 時間：9：30～17：00

講習会のお申込みは
JEOL RESONANCE ホームページ内、講習会のページからお申込みください。
<http://www.j-resonance.com/training/>

お問合せは
Email jri-training@j-resonance.com



NMR 定期講習 日程のお知らせ

初級コース			
NMR ビギナーズコース	(1 日)	5/8(木)	
構造解析初級コース	(1 日)	5/9(金)	
定量 NMR (qNMR) ビギナーズコース NEW	(1 日)	6/12(木)	

基本コース			
溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.4)	(2 日間)	4/15(火)～4/16(水)	6/3(火)～6/4(水)
溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.5)	(2 日間)	5/21(水)～5/22(木)	7/8(火)～7/9(水)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.4)	(1 日)	4/17(木)、6/5(木)	
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.5)	(1 日)	5/23(金)、7/10(木)	
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.4)	(2 日間)	7/1(火)～7/2(水)	
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.5)	(2 日間)	7/3(木)～7/4(金)	

応用コース			
TOCSY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1 日)	8月以降開催予定	
NOESY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1 日)	6/18(水)	
qNMR コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1 日)	6/13(金)	
多核 NMR 測定 コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(2 日間)	5/29(木)～5/30(金)	
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.4)	(1 日)	4/11(金)	
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.5)	(1 日)	4/8(火)	
固体緩和時間測定&ROSY コース (Delta Ver.5)	(1 日)	8月以降開催予定	

メンテナンスコース			
メンテナンス コース (Delta Ver.4)	(1 日)	6/25(水)	
メンテナンス コース (Delta Ver.5)	(1 日)	6/20(金)	

- * 初級コースは座学のための講習です。装置に依存しないので、JEOL 以外の装置のユーザの方や装置をお持ちでない方も、ご参加いただけます。
- * 溶液 NMR 基本 1st コースでは、Delta の使い方の説明と実習を行います。
- * 溶液 NMR 基本 2nd コース・応用コース・固体コースは、溶液 NMR 基本 1st コースを受講された後のご参加をお勧めします。
- * コース名に (Delta Ver.4&Ver.5) とあるものは、Ver.4 と Ver.5 の講習を合同で行います。
- * 講習内容について詳しくは、別紙の「NMR 定期講習会のご案内」をご参照ください。

Information

■ NMR 装置及び ESR 装置の販売元 変更につきまして

これまで、JEOL RESONANCE で販売してまいりました NMR 装置及び ESR 装置につきまして、平成 26 年 4 月 1 日より、販売元を日本電子株式会社に変更することとなりました。販売元を日本電子の他製品と一本化することにより、お客様に倍旧の営業対応をお届けすることを目的としています。なお、NMR 及び ESR の装置保守等のサービス関連業務は、従来通り JEOL RESONANCE が担当いたします。詳細はホームページをご覧ください。 <http://www.j-resonance.com/>

■ 定量 NMR(qNMR)ビギナーズコースを開設

定量 NMR にご興味がある方、これから始めたいと考えている方向けに定量 NMR(qNMR) ビギナーコースを開設いたしました。本コースでは ¹H-NMR を利用した定量分析である qNMR(quantitative NMR)についてわかりやすく解説します。分析操作(サンプル調製、NMR 測定、データ処理・解析)はデモンストレーションとしてご見学いただけますので、NMR 測定が初めての方でも実際の分析操作のイメージをつかんでいただくことができます。

ESR用特殊セルのご紹介 — 大口径試料管 —

X-band 帯のマイクロ波を用いるESRは、通常外径5 mm (内径4 mm) の標準試料管を用いて測定を行います。しかし、試料中に含まれる電子スピンの少ない場合、試料量を増やして測定したい場合があります。このような場合にお試しいただきたいのが、ここでご紹介する大口径試料管です。

本試料管は、外径10 mm (内径9 mm) であり、標準試料管の約5倍の断面積があります。従って、誘電損失が問題にならない試料を測定する場合、標準試料管よりも数倍の高感度が期待されます。

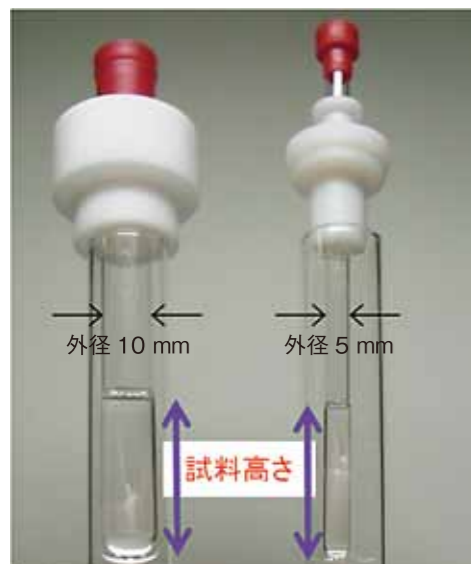


図1に大口径試料管に、0.4 μM TEMPOL のベンゼン溶液を入れた写真を示しました。(撮影のため、ガラス試験管に入れた状態の写真です) 本試料管には専用ホルダーがセットされており、これを図のように装着してキャビティに挿入します。

対照として、外径5 mm の試料管に、同じ高さの同試料を入れ、これらを測定して得られたスペクトルを、図2および図3に比較しました。

本試料管を使用の場合、共鳴周波数および中心磁場がシフトしますが、それ以外の測定条件は統一しました。

図1 大口径試料管 (左) および外径5 mm の試料管 (右) 同じ高さに試料溶液を入れて測定した

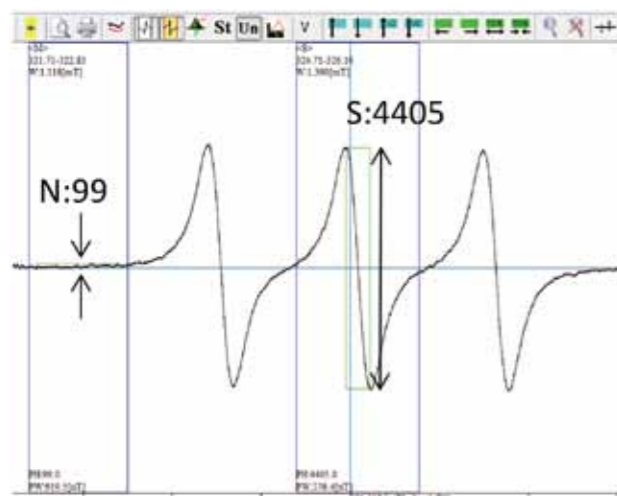


図2 大口径試料管を使用した場合のスペクトル

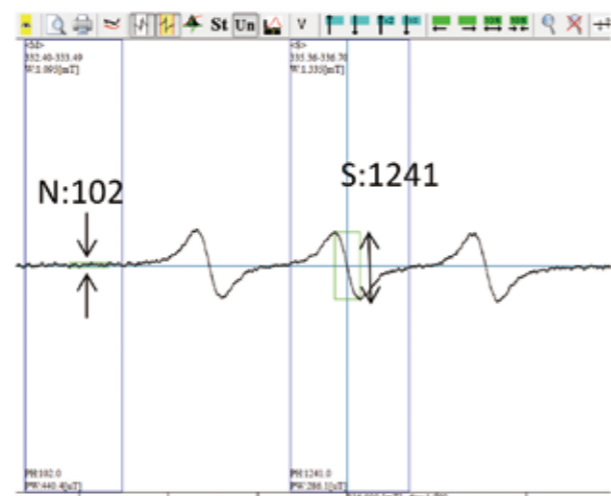


図3 外径5 mm の試料管を使用した場合のスペクトル

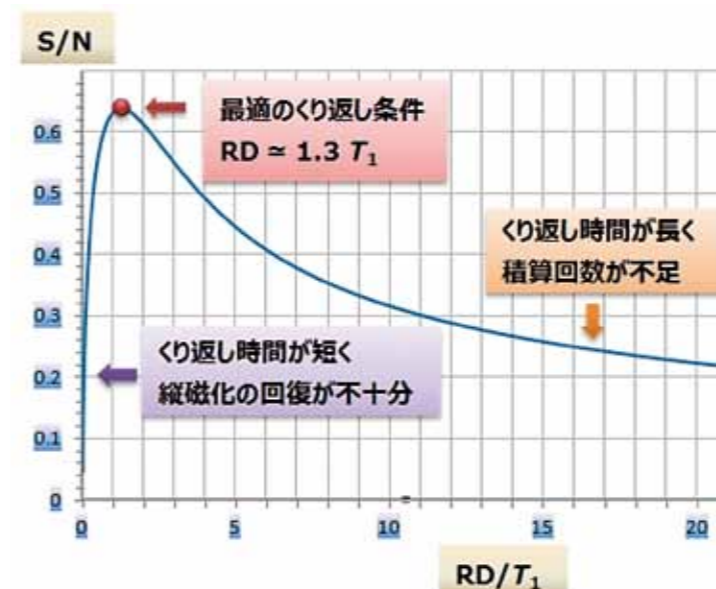
図2、図3に示したスペクトルから、TEMPOL 信号よりも低磁場側でノイズ (N) を求め、TEMPOL 信号強度 (S) からそれぞれの S/N を算出したところ、11.5 および 44.5 でした。この結果から、大口径試料管を用いることにより約4倍の信号強度が得られることが示されました。

通常 ESR 測定を高感度で行うためには、積算測定や低温ユニットを用いた低温測定が有効です。しかし、誘電損失が小さい試料で十分な量がある場合には、このように大口径試料管の使用が簡便で有用な手段となります。固体試料への適用も可能で、9 mm 以下の物であれば非破壊での測定が期待できます。本試料管の活用をご検討いただければいかがでしょうか。

感度の高いスペクトルを得るための くり返し時間 ~最大効率測定

一定の測定時間 (マシンタイム) が与えられたとき、最も高い感度で信号を得るにはどうすればよいでしょうか? くり返し時間 RD を縦緩和時間 T_1 の 3~5 倍に設定する? それは定量 NMR 測定の場合です。90° パルスなどによって信号取得を横磁化からスタートさせるパルスシーケンスでは、単位時間あたりに得られる S/N は次式で与えられます。

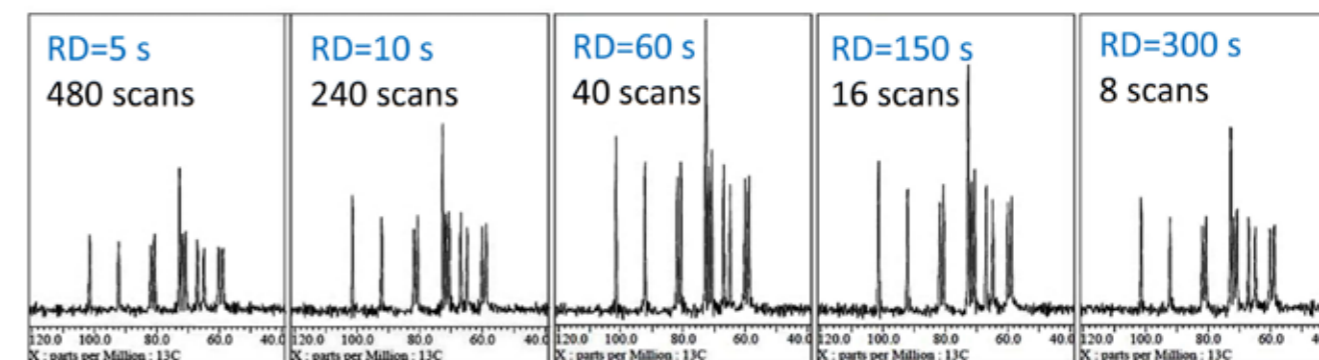
$$S/N = \sqrt{\frac{T_1}{RD}} \left(1 - e^{-\frac{RD}{T_1}}\right)$$



この式をグラフ化すると左図のようになり、くり返し時間 RD を T_1 の約 1.3 倍に設定したとき、最も効率よく信号が得られることが分かります。

これに対して、くり返し時間を長くしすぎると、一定測定時間あたりに実行できる積算回数が減少し、単位時間あたりの S/N は減少します。逆にくり返し時間を短くしすぎると、くり返し時間の間に回復する縦磁化が不十分になり、やはり S/N が減少します。

下図はスクロース ($T_1(1H) = 50s$) に対して一定の測定時間 2,400 s で測定した ^{13}C CPMAS スペクトルです。RD=60 s で最大効率測定が実現されています。



参考文献:

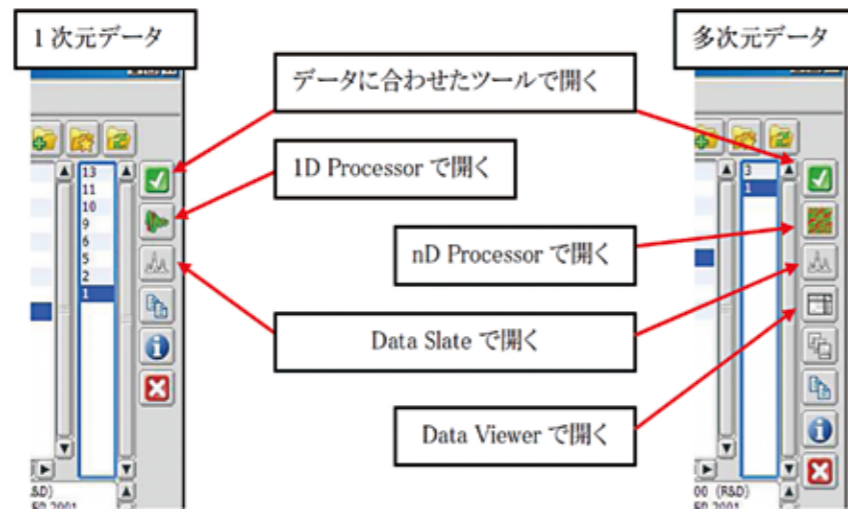
1. T. D. W. Claridge, "High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry", Second Ed., Elsevier, 2009, pp99-102.
2. T. Nakai, New Glass, 28(2), 17-28 (2013).



< ファイルブラウザを使いこなす >

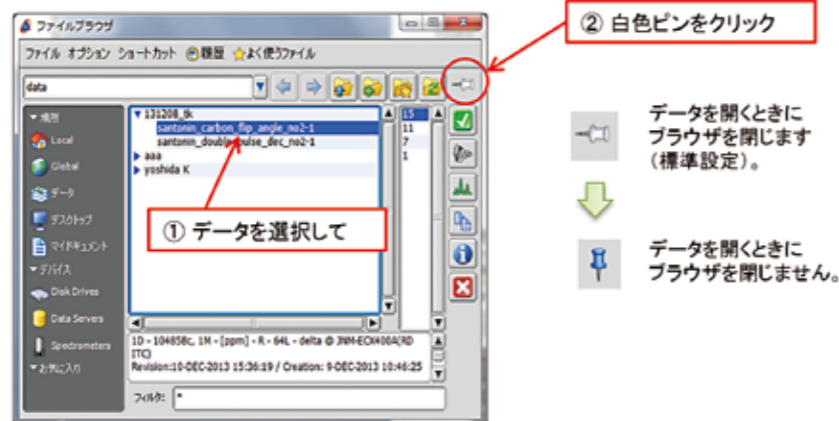
① データを任意のツールで表示する

ファイルブラウザでデータをダブルクリックすると、データに適したツールで開きます。
 (例：1次元FIDなら1D Processor、FT後のデータならData Slate)
 このとき、データを選択した後で任意のボタンをクリックすると、データ形式に関わらず、そのボタンに対応したツールで開くことができます。



② データを連続して開く

ファイルブラウザでデータを開くと、通常はファイルブラウザが閉じます。データを連続して開きたい場合には、白色ピンをクリックして青色ピンに変更すると、ファイルブラウザを閉じずにデータを開くことができます。



③ 現在のファイルを OS 上で開く

ファイルブラウザの [ショートカット] - [フォルダを開く] を選択すると、現在のフォルダをOS上で開くことができます。



! 分光計のフォルダは OS 上で開くことはできません。

④ 現任意のフォルダへのショートカットを作成する

星付きのフォルダボタンをクリックすると、現在のフォルダへのショートカットをお気に入りに入りに追加することができます。



お気に入りに追加されたショートカットは、マウスを重ねてしばらく待つと右クリックすることで、ショートカット先を確認することができます。また、マウスを重ねた時に現れる×をクリックすると、ショートカットを削除することができます。



お気に入りをメインに使用する場合には、「場所」や「デバイス」を省略するか、順番を変更しておくとも便利です (順番の変更は、「場所」や「デバイス」にマウスを重ねた時に表示される上下ボタンをクリックします)。

