

# キョウメイ



contents

## 第7回 JAIAN ミーティング参加報告

研究室の紹介 「Hello! Labo」 DIC 株式会社 総合研究所

### Information

NMR 講習会スケジュール

NMR ユーザーズミーティング &lt;東京&gt; &lt;大阪&gt;

Delta がマイナーバージョンアップ (v5.0.5)

机に飾ろう! NMR 装置ペーパークラフト

「国産初の NMR 装置 JNM-1 (1956年) &lt;分光計と励磁電源&gt;」

#### ■ アプリケーションノート ■

- 4.5 倍の感度向上! 固体 NMR 用 極低温プローブ
- 定量 NMR における装置バリデーションの提案
- 多モードキャビティ (ES-MCX1A) のご紹介 - その 2 -

## 第7回 JAIAN ミーティング参加報告

皆様こんにちは、2014年4月1日に入社した米倉 恵多です。お客様、諸先輩方にご指導、ご鞭撻頂き、日々奮闘しております、趣味はスノーボードと堤防釣りです。今回、第7回目となる JAIAN ミーティングが開催され、本稿の執筆の機会を頂戴しましたので、その報告と一会員として JAIAN の紹介をさせていただきます。



JAIAN (Japan Analytical Instruments Active users Network) は弊社の製品である NMR と ESR 及び MS のユーザー相互の交流を図り、情報交換を通じて参加者のスキルアップを目指し、同時に機器分析装置の発展を促すことを目的として 2012 年 6 月 29 日に設立された機器分析ユーザー会です。活動内容は年 1 回春に行われるミーティングと年 1 回夏に行われる合宿形式のミーティングが開催されており、弊社はこのユーザー会への参加を通してお客様との関係を深めていくと共に、新商品や新技術の説明や皆様からの貴重なご意見をお伺いし、より良い製品の開発やサービスの提供を行っていきたくと考えております。

第 7 回目となる 2015 年夏季 JAIAN ミーティングは 8 月 21 日 (金)、22 日 (土) に

山中湖で行われました。合宿形式の夏季 JAIAN ミーティングは皆様が想像されるミーティングとは異なり、とても落ち着いたゆるい雰囲気の中で親睦を深められる会でした。勉強会では NMR・ESR・MS 各技術説明、活発な意見交換があり、著名な先生方からは貴重な発表をして頂きました。参加者の方々が直面している問題や疑問についても積極的な議論がなされ、日頃の業務や研究の悩みを相談する場としても非常に有効であったと感じます。また初日の夜は、恒例となった落語興業、ゆったり寛げる露天温泉、夜の親睦会、景品をかけたボードゲーム大会が行われ、大変盛り上がりました。中でもボードゲーム大会は参加者全員が参加して白熱の勝負を繰りひろげ、決勝戦では立ち見ができるほどでした。

初めて参加した私も親しみやすい雰囲気の中で気兼ねなく皆様と交流を深めることができ、技術的な理解を深められました。

今後この会を通じて、様々な方々と交流を深めることができると願っております。

また、今年は JAIAN 初の試みであります「西日本ミーティング」が 10 月 16 日 (金) 日本電子株式会社 西日本ソリューションセンターで開催されます。こちらも皆様のご参加を心よりお待ちしております。

入会をご希望の方は、会社名とご所属、お名前を明記の上、管理者メールアドレス (jaian.member@gmail.com) にご連絡ください。入会金・年会費は無料です。

<https://sites.google.com/site/jaianmember/>





## 世界を代表する高機能化学製品メーカー

明るく鮮やかな液晶ディスプレイ、熱に強く絶縁性に優れた自動車部品用の高性能プラスチック、手で破りやすい食品包装材や建物の劣化を防ぐ表面塗料など、DICは、さまざまな市場で高機能な化学製品を開発し、高い評価を得ています。こうした魅力的な製品の開発を推し進めているのが、千葉県佐倉市にあるDIC総合研究所です。

## 液晶ディスプレイの課題を顔料で解決

同研究所発の製品で世界を驚かせたものの一つに、液晶ディスプレイに使われるカラーフィルタ用のグリーン顔料が挙げられます。

液晶ディスプレイにはさまざまな“機能”が求められます。大型の液晶テレビやLCDディスプレイでは、臨場感のある映像や実物に忠実な色再現ができることが求められ、スマートフォンなどの小さな画面では、見やすくはっきり表示されることに加え、光量が少なくてもよく見える輝度の高いディスプレイであることも求められます。光量が少なすぎれば、バッテリーを長持ちさせることができます。輝度を高めるには、カラーフィルタを薄くして、透過性を高めればよいわけですが、それでは鮮やかな色や臨場感は得られません。どうすれば高輝度で色鮮やかなディスプレイを作れるか、さまざまなデバイスメーカーが知恵を絞るなか、DICは顔料で一つの答えを示しました。

従来、グリーン系では、銅を中心材料に製造された顔料を使うのが常識でしたが、同社は果敢に挑戦を続け、2001年、亜鉛を中心材料にしたグリーンの顔料の化学合成に成功。これをカラーフィルタに用いたときに従来製品から10%以上輝度を上昇させることに成功しまし



カラーフィルター用グリーン顔料

1908年に印刷インキの製造と販売で創業したDIC株式会社(以下、DIC)。印刷インクで世界トップシェアを保ち市場をリードし続けると同時に、その基礎素材である有機顔料、合成樹脂の事業を拡大し、現在は、ファインケミカルやポリマーを取り扱う総合的な化学メーカーとして名を馳せています。

# 固体NMRと1mmプローブによる次世代材料の機能構造解明に期待！

た。その後度重なる改良の結果、弱点とされた色鮮やかさでも銅を上回り、2015年9月現在、世界シェアの80%を占めるに至っています。昨年発売された後継製品も好調で、この分野において、DICの地位は揺るぎないものとなっています。

## 期待集まる高機能プラスチック

また、PPS(ポリフェニレンサルファイド)という特殊なプラスチックでも、DICは世界トップクラスの技術と生産力を有しています。PPSは、融点が約280度という高い耐熱性に加え、優れた耐薬品性、難燃性、絶縁性を併せ持つ高機能なエンジニアリングプラスチックです。ガラス繊維などを充填して強度をさらに引き上げた製品は、自動車の電装系をはじめ、過酷な使用環境に耐えるプラスチックとして普及が広がっています。一方、リチウムイオン電池用ガasketなどには、強化は必要ないものの、高分子量を要する製品の需要も高まっています。

同社ではPPS製品のラインナップを幅広く揃えているのに加え、顧客の要望にきめ細かく応える体制を整えており、開発の現場では日々、新しい挑戦が繰り返されています。

## 研究開発は技術と分析の両輪で進む

その挑戦に、日本電子の固体NMRも一役買っています。PPSは、硬質な結晶性の樹脂で、液体に溶かすことができません。またその結晶性を見る上でも、非常に重要なツールとなっています。

「ものが特定の性質を持つ裏側には、必ず原因がある。それを解析するのが分析の仕事です」と語るのは、同社、分析センター総研分室の笠井晃分室長。プラスチックの分子構造には無限の組合せがあり、僅かな構造の違いで、発揮される性能は大きく変わります。研究所の技術スタッフが新たな製造法を開発し、できあがったサンプルを分析センターのスタッフがさまざまな試験にかけ、物性試験などのデータとNMRの解析データを突き合わせ、原因を突き止める。「技術」と「分析」の両輪の徹底した仕事で、魅力的な製品づくりに繋がっています。

## 化学材料の新たな地平へ

PPSに対する市場の要望は日増しに高度化していると笠井分室長。「耐久性を高めてほしいが、あまり硬いともろくなるので適度に柔らかくしてほしい」といったお客様の声も寄せられます。そうした複雑な要望に応えるためにも、分析チームはいっそう力をつけていかなければなりません」

2014年夏には、感度と分解能を飛躍的に向上、80kHzを超える試料回転を実現する外径1mmの極細試料管を搭載した固体プローブも導入。より高強度で多様な要望に応えるポリマーの材料開発を見据えています。

前述のカラーフィルタ用顔料でも、1mm固体プローブと固体NMRの組合せに対する期待が膨らんでいます。

「1mm固体プローブの高感度、高分解能があれば、これまでは見えていなかった顔料の解析が進む可能性があります。これまでの性能を凌駕する色彩を持つ材料が開発できればうれいですね」



総合研究所ではJNM-ECA600をはじめ、最新のNMR装置JNM-ECZ400Sを使用いただいています



分析センター総研分室 笠井 晃 分室長

## 4.5倍の感度向上！ 固体NMR用 極低温プローブ



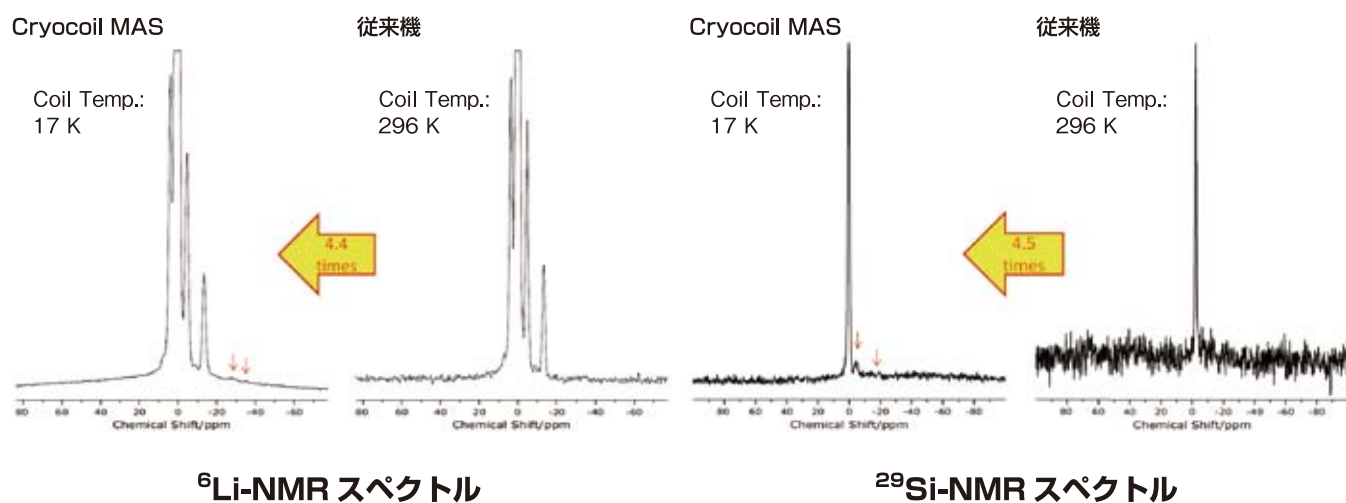
クライオコイル MAS プローブは、固体高分解能NMR用の「極低温プローブ」として、試料を室温下で高速回転させながら、検出系の冷却により高い信号雑音比を実現します。

極低温プローブ技術を応用した4 mm チューナブル クライオコイル MAS プローブは、従来の室温プローブと比較して4.5倍の感度を達成しました。  
(磁場強度14.1 T  $^1\text{H}$ 共鳴周波数 600 MHz)

### ■ 主な特長

- ・ 試料管外径 : 4 mm (最高回転速度 18 kHz)
- ・ 感度向上率 : 4.5 倍 (市販対照機との比較で 3.8 ~ 4.5 倍)
- ・ 周波数レンジ : 70 - 200 MHz
- ・ RF パルス性能 : 2.5 us (@88 MHz, 200 W)

### 検出感度の比較



# 定量NMRにおける装置バリデーションの提案



分析結果の信頼性の確認要素

定量分析の結果の信頼性は様々な要因が関与しますが、使用している機器のパフォーマンスは分析結果の信頼性の基礎になります。



## <定量NMRの結果に与える装置パフォーマンス例: S/Nと分解能>

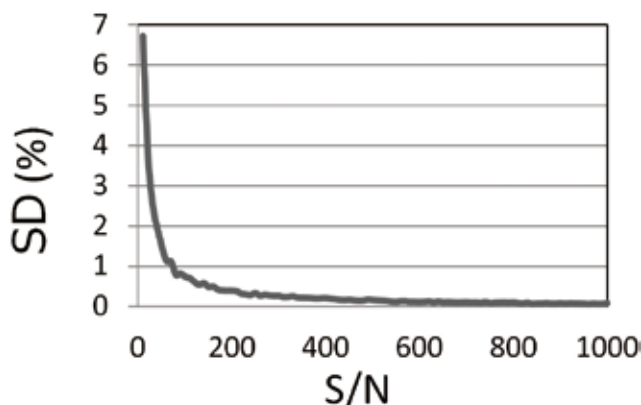


Fig. 1 信号のS/Nと積分値の繰り返し精度 (SD)

Fig.1 は信号のS/Nとその積分値の精度 (SD: 標準偏差) を理論的に計算したものです。

SD は 100 回繰り返し積分取得をした時の結果です。結果より積分精度は S/N に大きく依存し、例えば 1% 以下の積分精度を得るには S/N100 以上必要であることがわかります。

S/N は分解能にも影響します。Fig.2 は qNMR 測定を行うためのサンプルの例です。定量基準である BTMSB の S/N を比較すると分解能が低下している場合、S/N が約 1/3 になっています。

もともと S/N が低い信号を定量分析の対象とした場合には分解能の要因だけで、より顕著に分析結果に大きな影響を与えている可能性があります。

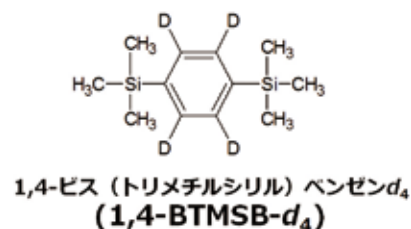
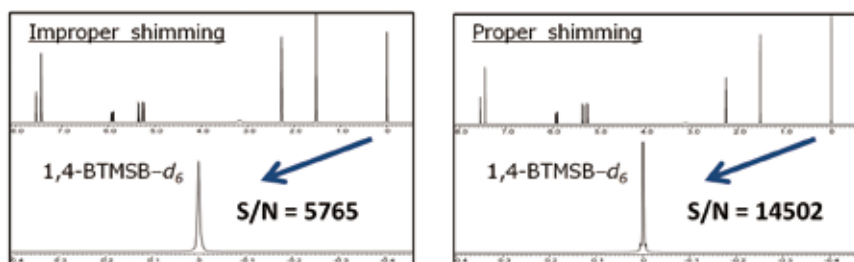


Fig.2 分解能の違いによる、S/Nの比較  
qNMR測定用サンプル：分析対象ピンクロゾリン、定量基準1,4-BTMSB $d_6$  重DMSO溶液





**定量 NMR よくある疑問…**

- ☆ これから定量 NMR を行うけど、自分の装置でどのくらい精度がでるのかな？
- ☆ いつもと変わりなく装置パフォーマンスが維持できているかな？
- ☆ いつもと結果が異なるけど、何が原因だろう。装置は大丈夫かな？

**< 定量 NMR 測定時における日常点検の提案 >**

**手順例 1) サンプルの確認**

- ・毎回同じサンプルで行う
- ・分析対象物と定量基準が入っている
- ・分析対象物と定量基準物質は、SI トレーサビリティがとれているなど信頼性を有している
- ・溶液で安定である

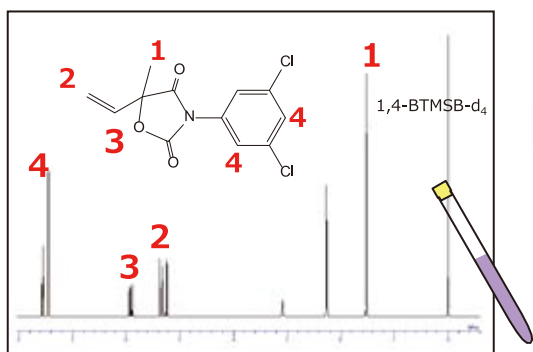
**2) 分析手順の確認**

- ・測定メソッドはバリデーションがとれている

**3) 分析結果の確認 (日本薬局方 システム適合性参考にした場合)**

- ・サンプル 3 検体 繰り返し 3 回測定 or 繰り返し 6 回測定
- ・検出の確認 S/N > 100
- ・システムの適合性 分子内積分比 < 1
- ・システムの再現性 面積比の相対標準偏差 < 1%

**STEP 1 : サンプルの確認**



**適格性確認用サンプル**

成分：ピンクロゾリン・BTMSB-d<sub>4</sub> / DMSO-d<sub>6</sub> 溶液  
 使用目的：qNMRにおける定期点検 または日常点検  
 添付資料：試料調製情報

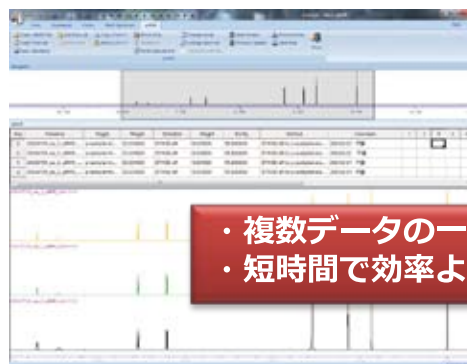
日本電子(株)  
 品名：適格性確認用サンプルNo.1  
 P/N 781200041

JEOL では装置診断、定期点検においても  
 定量 NMR に関するメニューを提案いたします。  
 お気軽にお問い合わせください。

**STEP 2 : 測定**



**STEP 3 : 分析結果の確認**



- ・複数データの一括処理
- ・短時間で効率よく確認

**Purity Pro**

## 多モードキャビティ (ES-MCX1A) のご紹介-その2-

多モードキャビティ(ES-MCX1A：矩形TE<sub>104</sub>モード)には、以下のような用法があります。

- スピン濃度の定量
- スピン-スピン結合定数を用いた磁場校正
- g値の相対比較
- バックグラウンド信号の分離

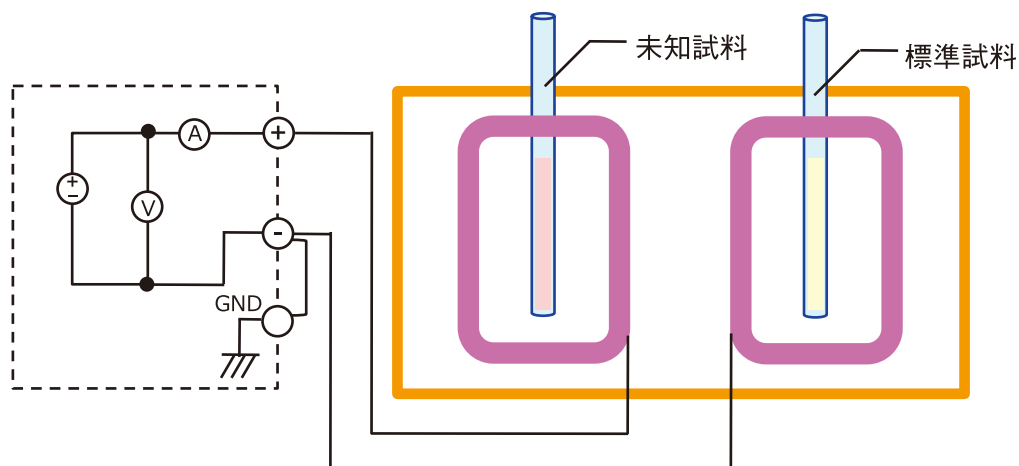


図1. 多モードキャビティと磁場バイアスコイル (■)

図1に示すように多モードキャビティに付属している磁場バイアスコイルに直流電源を接続すると重なりあう ESR 信号をシフトさせ分離することができます。

図2は、 $Mn^{2+}/MgO$  と  $Cr^{3+}/MgO$  の ESR 信号を示しています。近接した g 値をもち本来重なりあう ESR 信号が (図2(A))、磁場バイアスがかかることで、明瞭に区別することができます (図2(B))。磁場シフト方向を変える場合は、プラスとマイナスの極性を入れ換えます。

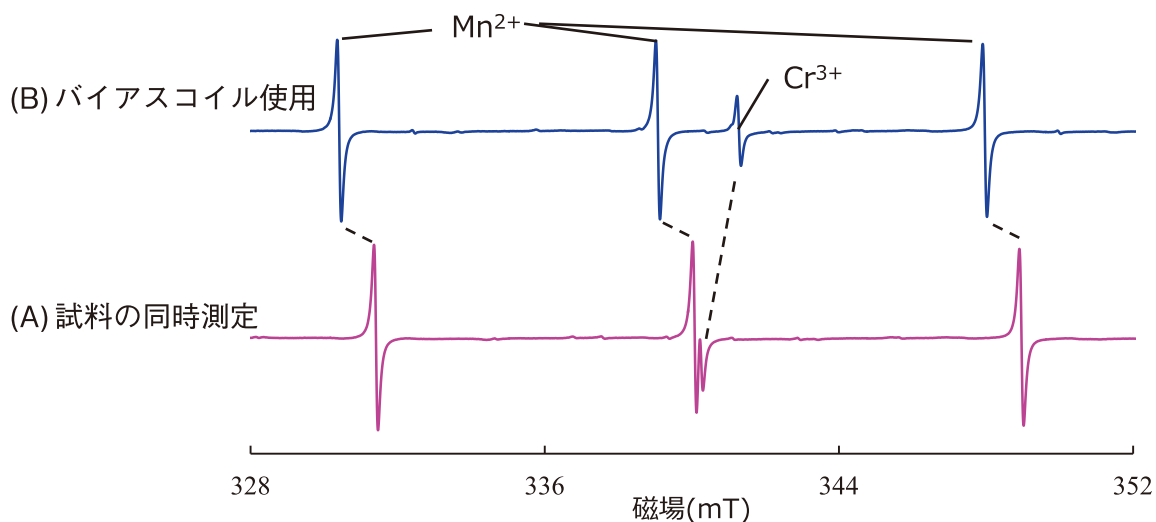


図2. 磁場バイアスを利用したESR信号の分離



## 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。

### お問合せは

Email jri-training@j-resonance.com



## NMR 定期講習 日程のお知らせ

2015年10月～2016年3月

### 初級コース

NMR ビギナーズコース	(1日)	10/6(火)
構造解析初級コース	(1日)	10/7(水)
定量 NMR (qNMR) ビギナーズコース	(半日)	10/15(木)、2/4(木)

### 基本コース

溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.4)	(2日間)	10/28(水)～10/29(木) 1/27(水)～ 1/28(木)
溶液 NMR 基本 1st コース (Delta Ver.5)	(2日間)	12/21(月)～12/22(火) 2/24(水)～ 2/25(木)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.4)	(1日)	10/30(金)、1/29(金)
溶液 NMR 基本 2nd コース (Delta Ver.5)	(1日)	12/11(金)、2/26(金)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.4)	(2日間)	3/2(水)～ 3/3(木)
固体 NMR 基本 コース (Delta Ver.5)	(2日間)	11/19(木)～11/20(金) 3/10(木)～ 3/11(金)

### 応用コース

TOCSY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	3/15(火)
NOESY (1D & 2D) コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	2/10(水)
qNMR コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(1日)	10/16(金)、2/5(金)
多核 NMR 測定 コース (Delta Ver.4 & Ver.5)	(2日間)	1/21(木)～ 1/22(金)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.4)	(1日)	2/17(木)
拡散係数測定&DOSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	2/19(金)
固体緩和時間測定&ROSY コース (Delta Ver.5)	(1日)	1/15(金)

### メンテナンスコース

メンテナンス コース (Delta Ver.4)	(1日)	12/16(水)
メンテナンス コース (Delta Ver.5)	(1日)	12/18(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から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。

## Information

### ■ NMR ユーザーズミーティング <東京> <大阪>

NMR ユーザーズミーティングにおいて東京では第 41 回、大阪では第 38 回を数え、毎年多くのユーザーの皆様方にご参加頂き、ご好評を頂いています。

JEOL RESONANCE からは新型プローブ、新型マグネットの紹介、NMR 装置の日常点検のノウハウや新しい応用技術・解析法等を紹介させていただきます。また、最先端のご講演を各分野の方々をお願いしています。会場では、情報交換の場としてポスター展示や装置紹介を行います。

参加費は無料です。

お申し込みは JEOL RESONANCE のホームページからお申し込みください。定員になり次第、締め切らせていただきます。

#### 第 41 回 NMR ユーザーズミーティング 東京

- とき：2015年11月25日(水)・26(木)  
\* 両日とも講演内容は同じです。
- ところ：東京大学 工学部 武田先端知ビル 5階 武田ホール  
〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16

#### 第 38 回 NMR ユーザーズミーティング 大阪

- とき：2015年12月3日(木)
- ところ：千里ライフサイエンスセンター 5階 ライフホール  
〒560-0082 大阪府豊中新千里東町 1-4-2

### ■ Delta がマイナーバージョンアップ (v5.0.5)

今回のバージョンアップでは、積分及びピークマーカの表示機能拡張、バケット積分機能の追加、解析ツールへのデータ自動読み込み、Non-Uniform Sampling 対応などの機能強化とバグ修正などが適用されています。

■ 用意する道具

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

国産初のNMR装置 JNM-1 (1956年) ②分光計と励磁電源

分光計

励磁電源・取手

パーツ 1

分光計・取手

パーツ B

励磁電源・本体

分光計・本体

組み立て説明

- ① 本体を切り離し、正面の切り込み線にカッターで切り込みを入れます。
- ② 折れ線にそって折った取手を切り込み部分に裏側から差し込みのりで固定します。
- ③ 各パーツを組み立てそれぞれののりしろの色に対応した部分に接着し最後に本体を組み立てて完成です。

山折り 切り込み線  
谷折り 切り取り線

パーツ A

励磁電源