

## TDNMR の基礎と応用例

原 英 之

## 1 はじめに

核磁気共鳴 (NMR=Nuclear Magnetic Resonance) は、強い磁場の中に試料を置き、核スピンの向きを揃えた分子にパルス状のラジオ波を照射し、スピンを反転させた後、分子が元の安定状態に戻る際に発生する信号を検知して、分子構造などを解析する装置である。化学、物理学、生物学、医学、農業、食品、バイオテクノロジー、医薬品、高分子など、さまざまな分野で使用されている。NMRには、高分解能 NMR と低分解能 (低磁場) NMR の 2 種類がある。高分解能 NMR は、タンパク質や核酸などの小さな分子から大きな分子までの構造やダイナミクスの決定に威力を発揮する。装置には大きくて重い高磁場の超伝導マグネットが使われており、高価で、制御された環境に設置しなければならない。一方、低磁場 NMR は、時間領域核磁気共鳴 (TDNMR=Time domain NMR) と呼ばれるものがあり、構造解析の用途には使われないが、運動性の違いから、試料中の分子の物理的性質を評価するために用いられる。装置は小型軽量で、低磁場 (0.4 T 以上) のため永久磁石をベースにしており、高分解能 NMR システムに比べてはるかに安価で、設置環境の要求も少ないため、研究所だけでなく工場でも使用できる。図 1 に卓上型 TDNMR の外観図を示す。TDNMR 法の主な利点は、測定の簡便さと速さ、最小限の試料準備、無溶媒・無化学廃棄物、非破壊、分析者への依存度の低さなどである。これらの利点を生かして、TDNMR 法は時間と労力のかかる湿式化学法の代替法として、産業界の品質管理に利用され注目を集めている。高分解能 NMR と TDNMR の違いを表 1 に示す。

2 TDNMR の基礎<sup>1)</sup>

TDNMR では主にプロトン (水素原子) を観測する。観測対象であるプロトンはプラスの電荷をもっており回転運動をしている。電荷をもった粒子が回転すると、核スピン (磁気モーメント) を生じその大きさは角運動量と、磁気回転比の積で表され、磁気回転比は、核種について一定の値をとる。説明を簡単にするために、プロト



図 1 卓上型 TDNMR 装置 (ブルカー社 minispec mq20)  
左が磁石及びプローブを含むユニットであり、右が分光器ユニット。

表 1 高分解能 NMR と TDNMR の違い

	高分解能 NMR	TDNMR
周波数	例) 500 MHz	例) 20 MHz
磁 場	11.7 T (超電導磁石)	0.47 T (永久磁石)
データ処理	FT	緩和曲線
観測対象	核 $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{19}\text{F}$ , ...	核 $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$
試料の形状	溶液 (固体)	気体以外
試料管	例) $\phi 5$ mm	例) $\phi 10$ mm
用 途	構造解析	物性評価

ンを小さな磁石、コンパスとみなして説明する。地磁気がない、すなわち外部磁場のない場所にコンパスを置くと、コンパスは一定の向き (北) を向かずに、ランダムな方向を向くが、外部磁場、すなわち地磁気がある場所におかれたコンパスは一定方向 (北) にコンパスが向く。この状態を平衡状態とする。平衡状態から向きを変えるには外部からエネルギーを加えなければならない。これが、共鳴による励起に相当する。受けたエネルギーは周辺に放出して、元の状態 (北向き)、つまり平衡状態に戻ろうとする。これを緩和機構と定義する。つまり緩和機構とはまず磁場中の試料にラジオ波を照射して核スピンを反転させる。反転したスピンはもとの安定した状態へ戻ろうとし、この戻る時間を緩和時間と呼ぶ。

次に実際にどのようにして NMR の信号が観測されるのかを水素原子に戻って考える。水素原子は磁気モーメントを持っている。この磁気モーメントをもつ核が外部磁場中におかれると、ラーモアの歳差運動と呼ばれる、コマの首振り運動の様な動きをする。この時、磁気モーメントの向きは外部磁場に対して、エネルギー準位の異なる平行あるいは反平行の向きを取る。このエネルギー準位をゼーマン準位と呼ぶ。つまり、上向きの磁気モーメントをもつ回転と、下向きの磁気モーメントをもつ回転の 2 種類が存在する。磁気モーメントの向きが外部磁場に対して平行なものの方がエネルギー的には安定であり、これを  $\alpha$  状態。逆平行のものを  $\beta$  状態と呼ぶ。この二つの準位間のエネルギー差をゼーマンエネルギー ( $\Delta E$ ) といい、原子核が持っている磁気モーメント ( $\mu$ ) と外部磁場 ( $B_0$ ) の強さに比例し、式(1)で表される。

$$\Delta E = 2 \mu B_0 \dots\dots\dots (1)$$

図 2 は磁気モーメントをもつ水素原子が磁場中でどのような状態にあるかを外部磁場とエネルギーで示した図である。なぜ、エネルギー的に不安定な逆平行状態が存在するのか？ それは、我々の住む世界には熱エネルギーが存在するからである。絶対零度の世界ではスピンはすべて  $\alpha$  状態となるが、熱エネルギーのある場合、逆平行の状態も存在することになる。この時の存在比はボルツマン分布に依存する。ゼーマンエネルギーの分裂幅に相当する電磁波を照射すると低いエネルギー準位 ( $\alpha$  状態) にあるスピンはエネルギーを吸収して高いエネルギー準位 ( $\beta$  状態) に遷移する。これを NMR 現象という。この時の共鳴周波数は、ラーモア周波数と等しくなる。核磁気共鳴装置の周波数は、その装置の磁場の中での水素原子核のラーモア周波数を指す。TDNMR では約 20 MHz のラジオ波を用いており、この周波数に対応する磁場は約 0.47 T となる。この水素原子のふるまいをベクトル表示で記載したものが図 3A になる。例えば上向きのスピンはラーモア歳差運動を行っていると座標軸で表すと図 3B の様に表現できる。実際には核スピンは一つではなく多くのスピンの観測される (図 3C)。よってそれらをベクトルの和として考えると、図 3D の様に外部磁場中のスピンは  $z$  軸方向に向いた磁気モーメントをもつモデルとして考えることができる。そこで外部磁場中に置かれた試料の水素原子は  $z$  軸方向の磁気モーメントを持った状態であるところをスタート地点として考える。外部磁場中に置かれた試料は熱的に平行な状態にあり、 $Z$  軸方向を向いている。そこにパルスラジオ波を印加するとスピンを反転させることが可能である。スピンを反転させることで磁気モーメントの向きを任意の向きに変えることが可能である。向きはラジオ波のパルス照射時間に依存する。パルスラジオ波の照射を終えると磁気モーメントは、最初の状態、つまり、 $z$  軸

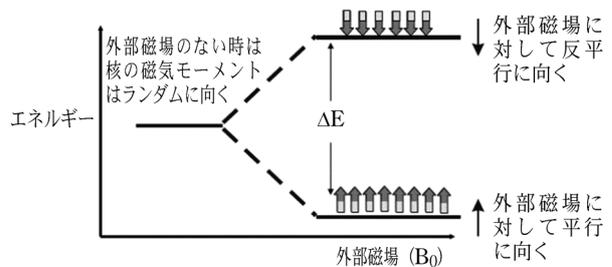


図 2 磁場中における核スピンのエネルギー状態  
外部磁場中で核スピンの向きはゼーマン相互作用によって決定される。ゼーマン相互作用によってエネルギー準位が二つに分かれる。

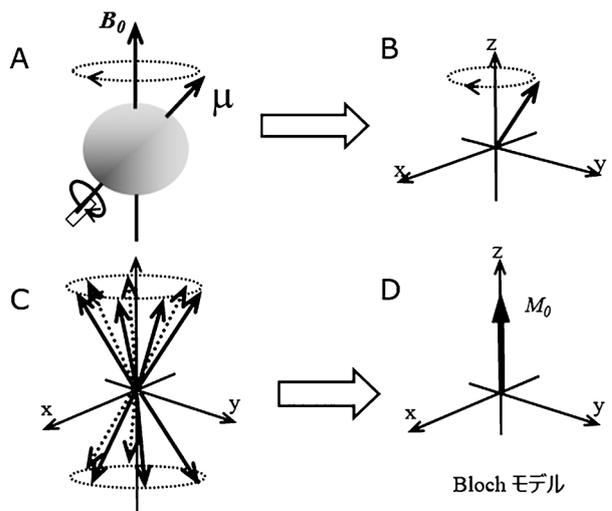


図 3 核スピンのベクトル表示  
自転している核スピンは磁気モーメントをもつ。静磁場中では磁気モーメントの集まりは  $z$  軸方向のベクトルとして表される

方向に戻っていく。この戻る機構を緩和といい、戻り時間を緩和時間と呼ぶ。

緩和機構には 2 種類の機構がある (図 4)。一つ目は横緩和あるいはスピンスピン緩和と呼ばれる緩和機構である (図 4A)。これは核スピンの  $xy$  平面上で拡散していく様子を表す現象である。  $x$  軸方向から 90 度パルスが印加されると磁気モーメントは  $y$  軸方向に向く。90 度倒されたスピンは原子・分子レベルの自然なスピン間の相互作用により  $xy$  平面上で拡散していく。  $y$  方向の磁気モーメントの大きさをモニターすると次第に信号強度が減少していく様子が観測される。この現象を FID (自由誘導減衰) と呼ぶ。一般に減少の様子は指数関数であらわされ、この時の時定数を  $T_2$  と定義する。しかし実際は、磁石自体の磁場の不均一性及び、磁場内に置かれた試料によって生じる磁化率による磁場の歪みなどによる磁場の不均一性の影響により予測されるよりもはるかに速く減衰する。この実際に観測される減衰を  $T_2^*$  で表し、“有効な”  $T_2$  と定義する。よって観測される  $T_2^*$  は式(2)で示される。

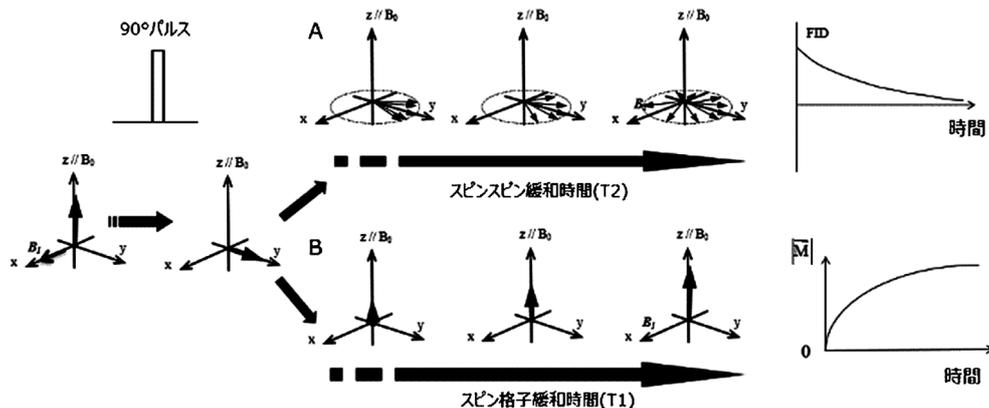


図4 緩和機構 ( $T_2$  と  $T_1$ )

スピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) は90度パルス印加後  $xy$  平面上でのスピンの広がりを示し、減衰する信号が観測される。スピングリッド緩和 ( $T_1$ ) は90度パルス印加後  $z$  軸上にスピンの回復する時間を示し、信号強度の回復が観測される。

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2} \gamma \Delta B \dots \dots \dots (2)$$

$\gamma \Delta B$  は磁場の不均一性を表す項である。この不均一性の影響は固体のような緩和時間の短い試料の場合にはあまり問題とならない。しかし、FID法は固体では緩和時間が極めて短く、パルス照射後の検出器を保護する際に生じる不感時間 (dead time) によって減衰初期のデータが得られないため、実際には90度パルスを二つ印加することで見かけ上不感時間をなくせる solid echo 法が多く用いられている。また、この不均一性の項は、90度パルス印加後に、180度パルスを印加し磁気モーメントを反転させることで、不均一性によるスピンの拡散を再収束させることができ、キャンセルできる。この再収束して観測される信号をエコー信号と呼び、信号強度は90度パルスと180度パルスの間隔  $\tau$  に対して、 $2\tau$  時間後 ( $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ ) に  $T_2$  の時定数で減衰する。この手法をスピンエコー法 (あるいはハーンエコー法) と呼ぶ。しかしスピンエコー法も分子の自己拡散の影響を含む。すなわち、磁場勾配 (不均一磁場) が存在するとき、 $\tau$  時間が長くなるほど自己拡散の影響は大きくなり、観測される信号強度  $M(2\tau)$  は式(3)の様に表される。

$$M(2\tau) = M(0) \exp \left[ -\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 G^2 D \tau^3 \right] \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $G$  は不均一な磁場の勾配、 $D$  は自己拡散定数である。拡散の影響は  $\tau$  の値が大きいほど顕著となるため、 $T_2$  が長いほどその影響を強く受け、その結果、真の  $T_2$  よりも短く観測されることになる。しかしながらスピンエコー法は拡散係数を観測する有効な手法ともなりえる。この拡散の影響を排除するために  $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$  で観測されるエコー信号の後  $\tau$  秒後に再度  $180^\circ$  パルス

を印加しエコー信号を観測する方法がある。この操作を繰り返すことで、( $90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau)_n$ ) のパルス系列に対して  $n$  個のエコー信号を同時に観測することが可能である。 $n$  を増やすことで  $\tau$  時間を短いままに観測することが可能なため、自己拡散の影響を無視することができる。このとき観測されるエコー信号は正負順番に観測されるが、印加するパルスの位相を操作することで、すべて正の信号として観測される。この手法を CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法と呼び、時間  $2n\tau$  における、エコー信号強度  $M(2n\tau)$  は

$$M(2n\tau) = M(0) \exp \left( -\frac{2n\tau}{T_2} \right) \dots \dots \dots (4)$$

となり、 $T_2$  を求めることが可能である。

二つ目の緩和機構は縦緩和あるいはスピングリッド緩和と呼ばれる緩和機構である (図4B)。これはパルスラジオ波によって90度倒れたスピンの、 $z$  軸上にベクトルを回復する機構である。 $x$  軸方向から90度パルスが印加されると90度倒されたスピンは前述のスピンスピン緩和により  $xy$  平面上で緩和を起すが、同時に元の状態、すなわち  $z$  軸上にスピンの回復していく。 $\tau$  時間後に再度90度パルスを印加することで、この回復の様子が観測される。回復は指数関数を反転させた関数であらわされ時間  $\tau$  に対して式(5)の様に表される。この時の時定数を  $T_1$  と定義する。 $T_1$  と  $T_2$  は必ず  $T_1 \geq T_2$  であり、溶液系では  $T_1 \sim T_2$  であり固体では  $T_1 \gg T_2$  となる場合が多い。

$$M(\tau) = M(0) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\tau}{T_1} \right) \right] \dots \dots \dots (5)$$

この様にして求められる緩和時間から何が解るのであろうか? 緩和時間は磁場中に置かれた試料のプロトン同士の相互作用の大きさにより決まる。溶液など分子運

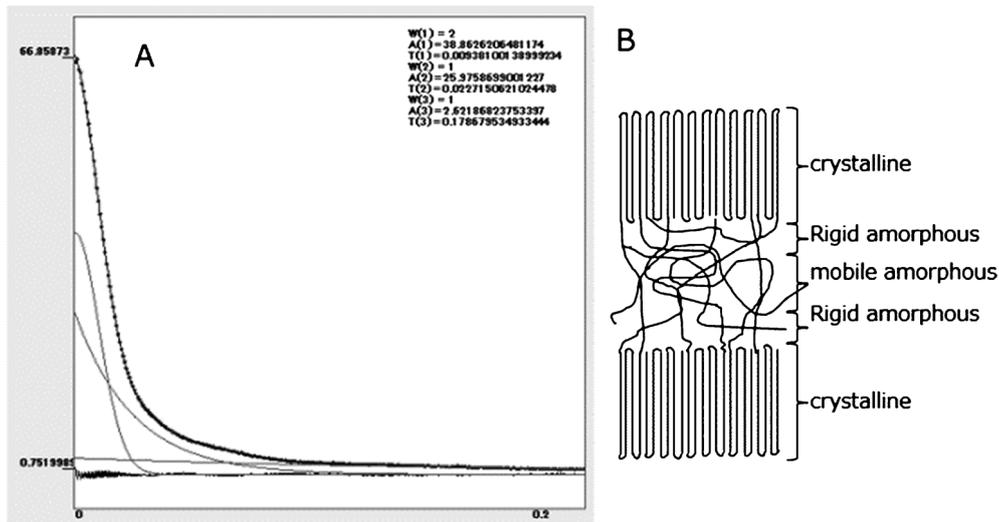


図5 Solid echo 法による高分子の  $T_2$  観測例

例えば高分子に図右に示すような結晶相、アモルファス相 (Rigid, Mobile) がある場合、緩和時間は3成分で示される。結晶相は一般にガウシアンで表され、アモルファス相は指数減衰で観測される。

動性が高い場合、プロトン間の相互作用の影響が小さくなるため、緩和に時間がかかる。つまり緩和時間は長く観測される。逆に固体など分子運動性が低い場合、プロトン間の相互作用の影響が大きくなるため、速やかに緩和がおこる。つまり緩和時間は短く観測される。このように緩和時間は分子のブラウン運動や結合の回転などを反映する。つまり緩和時間から試料の状態 (堅さ, 柔らかさ) や状態変化を観測することが可能となる。

次に解析例を示す。図5Aはポリマー試料の例である。ポリマー試料の場合、分子量も大きく、運動性も制限されるため緩和時間は短く観測される。ポリマーの中でも構造は一樣ではなく結晶相、アモルファス相が含まれるものが存在する (図5B)。そのような場合、結晶相では緩和時間がより短く、また、双極子相互作用のため指数減衰ではなく、ガウシアン減衰がみられる。アモルファス相ではモバイル成分はより長く緩和時間が観測される。緩和曲線の複数成分解析を行うことでそれぞれの比率や、緩和時間を求めることができる。

溶液の場合は、ポリマーに比べ長い緩和時間として観測される。容器試料の中でも例えば水と油では緩和時間は大きく異なる。水は分子量が小さいため緩和時間も長く、3秒ほどにもなる。油は分子量が大きいため数十msのオーダーで観測されるものが多い (図6)。この緩和時間の違いから、水分、油分などの定量も可能である。

### 3 TDNMR の活用例

TDNMRは試料調製、測定 の簡便さから産業分野でのQA/QCに用いられることが多い。そのなかでも、食品分野、材料分野で多く用いられている。ここではTDNMRの応用例について紹介する。

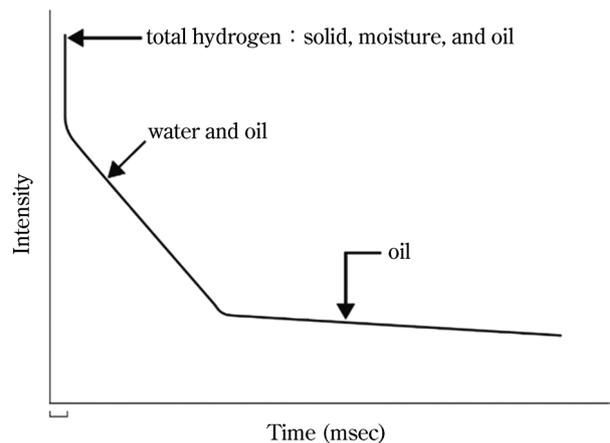


図6 水と油の緩和時間

#### 3.1 SFC (固体脂肪含量)<sup>2)</sup>

産業界でTDNMRが最も多く用いられているアプリケーションは食用油脂のSFC (固体脂肪含量) の決定である。油脂のSFC測定は食品加工などの分野で品質管理、品質保証のために多く用いられており、国際標準測定法<sup>3)~5)</sup>にも制定されている。TDNMRの $T_2$ 緩和時間の測定法の一つであるFID信号の減衰成分のうち、速く減衰する成分 (固相) と遅く減衰する成分 (液相) の比から、試料の固相、液相の比を観測し、結果を含有量%で決定する (図7)。固相、液相比のわかった3本の標準試料で検量線を引くことでSFCの絶対値を数秒で求めることが可能である。測定時間及び測定精度の点からも、NMRによる測定は他の滴定法や膨張法よりも優れている。脂肪酸の固相比の温度変化からは固相油の結晶体の性質の情報を得ることができる。ココアバターやチョコレートなどの初期の結晶化、主な結晶化ステッ

ブ、最終的な固体脂含量がわずか2時間足らずで測定可能である<sup>6)</sup>。

### 3.2 水分・油分量の決定

食品分野において、SFC測定に次いで重要な測定法は水分、油分決定である。油分は食品中では最も長い緩和成分として観測されることが多い。よって一定時間後に観測されるエコー信号の強度がそのまま油分量として評価可能である。一方水分量の測定は全水素量、すなわち最初のFID信号強度から油分量を差し引いた大きさが水分量に比例する(図8A)。図8Bは菜種中の油分量

を求めた結果である。実際の油分量との相関係数は0.9968であり、非常に精度良く求められることがわかる。図8Cは菜種中の水分量を求めた結果である。実際の油分量との相関係数は0.9804であり、こちらも非常に精度良く求められることがわかる。ただし、水分量は油分との差分から求めるため油分よりはやや、相関係数は悪くなっている。

### 3.3 W/O及びO/Wの粒径分布

TDNMRに磁場勾配ユニットを組み合わせることで拡散係数を求めることが可能である。この拡散係数を応用したアプリケーションにW/O(油中水滴)あるいはO/W(水中油滴)での粒径分布の決定がある。この手法はUnileverによって開発されたアプリケーションであり、マーガリンやバターのW/Oの粒径や、マヨネーズ、ドレッシングなどのO/Wの粒径分布を求めることが可能である<sup>7)</sup>。これらの粒径分布は食品の品質保持期間だけでなく、味覚にも影響を与えると考えられており、特に水分量の多いスプレッドでは大きな水の粒子があると微生物の汚染源になりやすくなるとされている。よって小さな粒径であることを評価、確認することは品質管理の上で重要である。水エマルジョン中での油の粒径分布は、水の粒径分布同様エマルジョンの特性を理解するのに重要な知見となる。この分布は食品の味や、におい、見た目に関与すると報告されてる。図9に市販

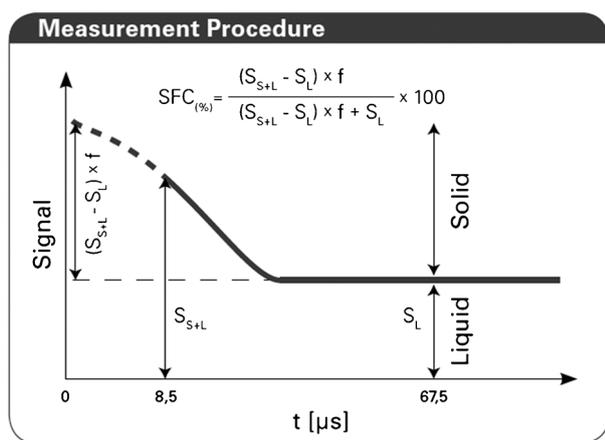


図7 油脂固相比の緩和曲線と計算式

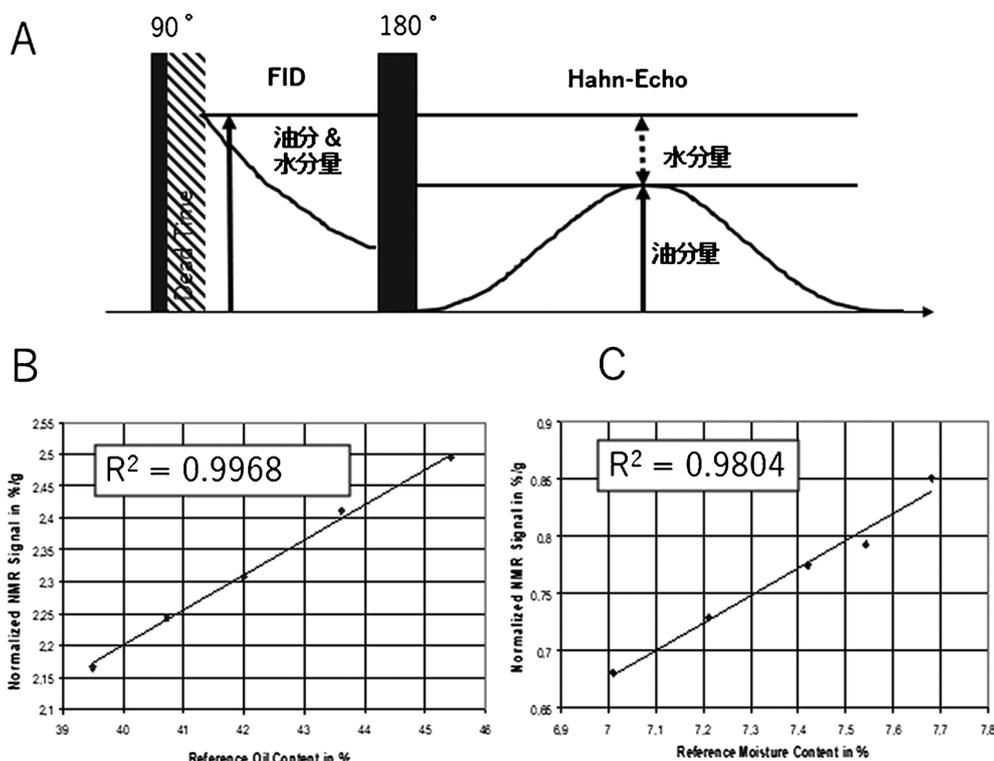


図8 スピンエコー法による菜種中の水分・油分決定法

- (A) 油分量はエコー強度に相関し、水分量はFID強度からエコー強度を差し引いた部分に相当する
- (B) 菜種中の油分量の検量線、(C) 菜種中の水分量の検量線

のマーガリンから得られた粒径分布の測定例を示す。

### 3・4 原薬の結晶性の評価 (FormCheck)

原薬などの比較的分子量の結晶性の評価では通常固体の測定で行われる solid echo 法では変化が小さく、正確な定量が困難な場合がある。しかしながら、 $T_1$  測定では結晶性の違いにより緩和時間の変化が大きくなるため、原薬などの混合比を決定することが可能となる。この方法では、2種類の実験薬に関して、それぞれの純粋な物質を用意するだけで、混合物の混合比を決定することが可能である<sup>8)</sup>。例えば、図10の様にサンプル1と2の混合物の  $T_1$  は、サンプル1と2のそれぞれ純粋なサンプルの  $T_1$  の間の値をとることから、混合物の  $T_1$  をそれぞれの  $T_1$  の値を掛け合わせたものとしてフィッティングさせ、その計算比が、混合比となる。

### 3・5 ポリプロピレンのキシレン可溶成分の定量<sup>9)</sup>

従来ポリプロピレンの非重合成分の定量は、低分子量のものをキシレンで抽出して定量している。この方法では、測定に数時間を要し、また有害な有機溶媒を使用する。さらに、分析には熟練を要する。一方、TDNMRを用いた方法では、余熱時間を含めても測定はおよそ20分で完了する。溶媒は使用せず、また熟練も要しないため、結果はオペレータに依存しない。ポリプロピレンの緩和曲線を測定すると、図11Aの様に運動性の低い硬い成分は  $T_2$  緩和時間が短く、運動性の高い部分は緩和時間が長くなる。サンプルの FID の2か所を測定し、比を計算して、キシレン可溶成分との相関を取ると非常に良好な検量線 (図11B) が得られる。

### 3・6 ポリマー中の添加剤 (HALS) の定量

ポリマーには機能向上のため様々な添加剤が加えられている。添加剤が加えられることでポリマーの運動性に変化が生じる。図12Aはポリスチレンに添加剤として

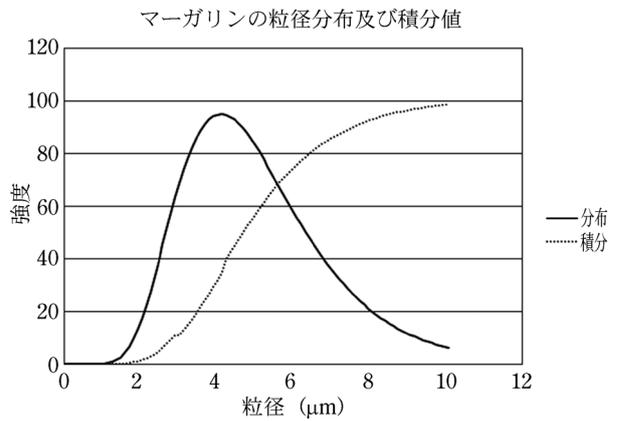


図9 マーガリンを用いた W/O 系の粒径分布測定

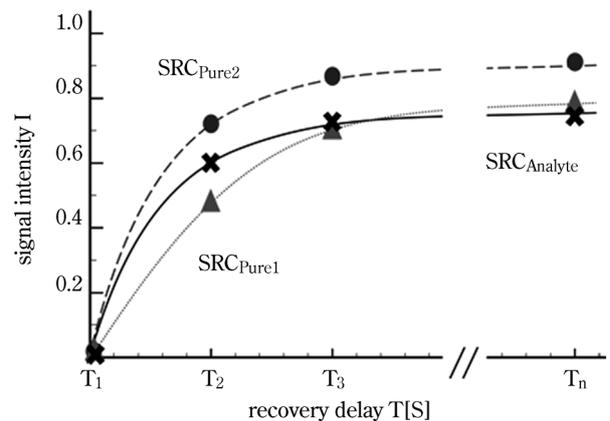


図10  $T_1$  緩和時間測定による結晶性の差から混合物の混合率を決定する方法

サンプル1と2の混合物の  $T_1$  は、サンプル1と2のそれぞれ純粋なサンプルの  $T_1$  の間の値をとることから、混合物の  $T_1$  をそれぞれの  $T_1$  の値を掛け合わせたものとしてフィッティングさせ、その計算比が、混合比となる

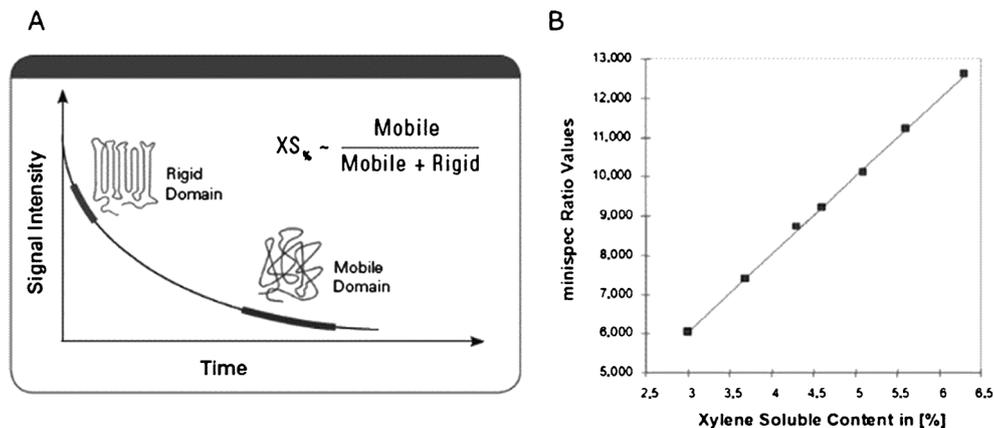


図11 キシレン可溶成分の決定

(A) 観測される緩和曲線。速い成分と遅い成分が観測され、遅い成分がキシレン可溶成分と相関する。(B) キシレン可溶成分と緩和曲線の遅い成分比との相関

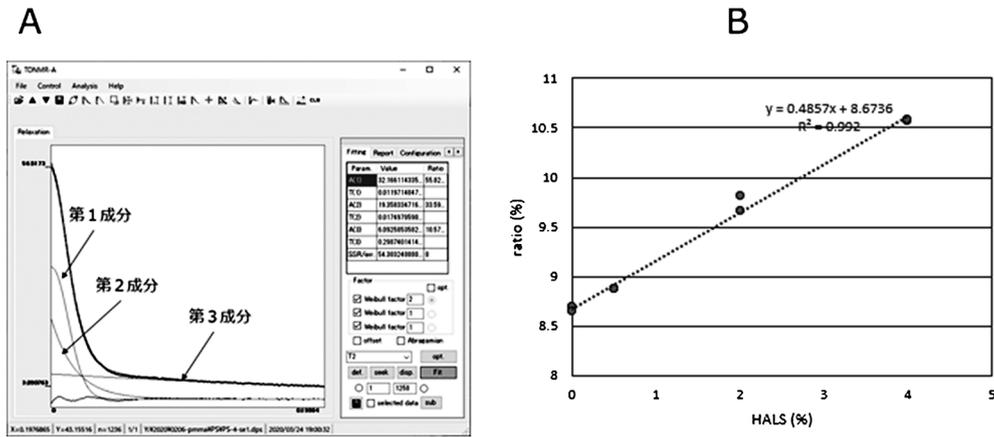


図 12 HALS 添加量の決定

(A)HALS の入ったポリスチレンの Solid Echo 信号(B)緩和時間を 3 成分分離したときの最も長い成分の成分比と HALS 量の関係

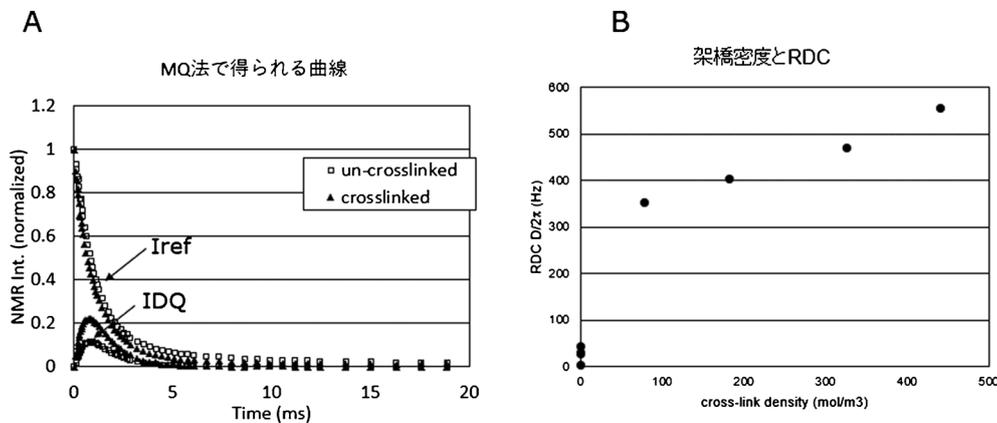


図 13 MQ 法による EPDM ゴムの観測

(A)MQ 法によって得られる曲線,  $I_{ref}$  及び  $I_{DQ}$  の量曲線が得られる。(B)架橋密度と残余双極子相互作用 (RDC) の関係

HALS (ヒンダードアミン系光安定剤) を加えたときの緩和時間を 3 成分にフィッティングした図である。HALS が加えられると緩和時間の長い成分に影響があると思われる。そこで緩和時間の最も長い成分の成分比を HALS の添加量に対してプロットしたのが図 12B のグラフとなる。HALS の添加剤に比例して緩和時間の長い成分が増加していることが解る。0.99 以上の相関係数が得られた。このように TDNMR を用いると、ポリマー中の添加剤の定量を行うことができる。

### 3.7 MQ 法による架橋密度の評価<sup>10)</sup>

架橋密度の分析はゴム、ポリマーの評価に非常に重要である。緩和時間からも架橋密度の評価は可能であるが、緩和時間の評価は物性評価のため、ゴムの中の添加剤の比率が変わったり、架橋以外に物性に寄与する部分があった場合、正確に判断できない恐れがある。残余双極子相互作用 (RDC) を検出する MQ (Multi Quantum) 法を適用することで、架橋密度に依存した情報を

得ることができる。緩和時間測定は核スピンを反転させ、それが元に戻る時間に対応するが、もし二つのプロトンが空間的に近傍に存在するとそれぞれのスピ間に双極子相互作用が働く。高分子中で早いセグメントの運動は双極子相互作用の平均化を起こすが、架橋などによる運動の制限は双極子相互作用の平均化を妨げ、残余双極子相互作用が観測される。この残余双極子相互作用は架橋密度に依存した作用として観測される。図 13A が MQ 測定を行った、未架橋と架橋の EPDM の結果である。MQ 測定では  $I_{ref}$  と呼ばれる single coherence を中心とした信号および、 $I_{DQ}$  と呼ばれる double coherence の遷移を中心とした信号が観測される。架橋密度が大きいと、double coherence の遷移が多くなるため  $I_{DQ}$  が大きくなる。図 13B が MQ 測定によって得られた RDC をまとめたものになる。架橋密度と共に、RDC の値が増加していることが解る。このように一般に TDNMR は物性評価を行う分析手法であるが、MQ 測定の様な、構造情報を引き出すような測定も可能である。

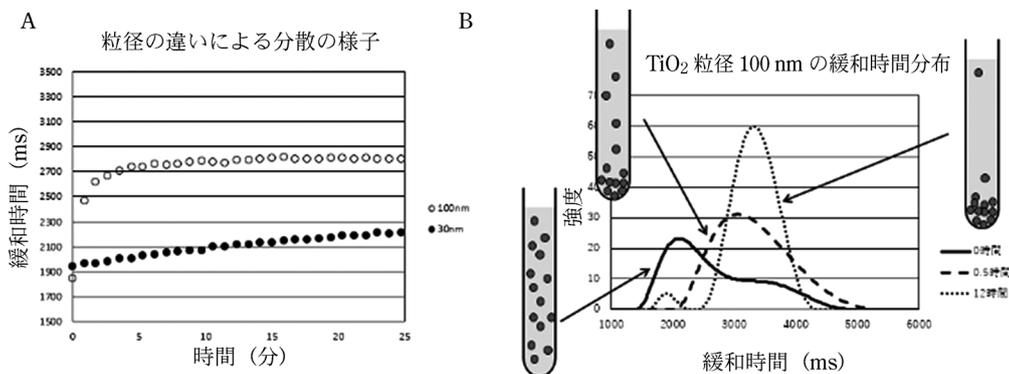


図 14 粒子の分散性の違いによる緩和時間の時間推移  
(A) 粒径 30 nm と 100 nm の酸化チタン粒子を水中で分散させたときの緩和時間変化。(B) 粒径 100 nm の酸化チタン分散液の 0, 0.5, 12 時間後の緩和曲線を CONTIN 解析した結果

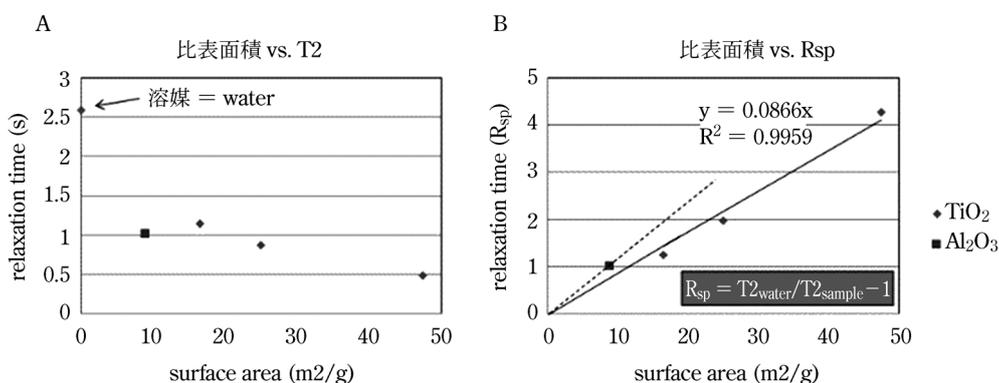


図 15 比表面積と緩和時間の関係  
(A) 比表面積と緩和時間の関係。比表面積が大きくなるにつれて緩和時間が短くなる (B) 緩和時間の逆数を取り、溶媒 (水) の緩和時間で規格化した結果。比表面積に対して比例関係が得られる

### 3・8 粒子の分散性、比表面積の評価

TDNMR を用いることで溶媒中に分散した粒子の分散性、比表面積の評価が可能である。溶媒中に粒子が分散している場合、溶媒の緩和時間は粒子と溶媒の相互作用のために、溶媒単体の緩和時間よりも短くなる。分散性がよい粒子では、この緩和時間の影響は長くつづくが、分散性が悪いと次第に沈降し、緩和時間は溶媒の緩和時間に近くなる。図 14A に粒径の違いによる分散の様子を観測した例を示す。粒径 30 nm と 100 nm の 2 種類の酸化チタン溶液を用いて分散性の違いを観測した。粒径が小さいほど、分散性がよいと思われるが、観測された結果も、それを裏付けており、粒径が小さい●で示されたものほど緩和時間が長く観測された。図 14B に逆ラプラス変換によってデータ処理を行う CONTIN 法を用いて解析を行った粒径 100 nm の緩和時間とその分布を求めた結果を示す。分散直後は、溶媒との相互作用のため緩和時間の短い成分から長い成分まで存在するが、時間が経つにつれて、緩和時間が長い成分に全体がシフトしているのが観測された。最終的には、ほぼ溶媒とおなじ緩和時間の分布関数が得られた。

比表面積に関しても同様の測定で評価可能である。同じ単位質量の粒子でも、粒径が小さいと比表面積は大きくなる。比表面積が大きいと、その分溶媒との接触面積が大きくなるため緩和時間は短く観測される。また、同じ粒径でも粒子の親和性の違いで緩和時間は異なる。溶媒との親和性の高い粒子ほど、粒子と、溶媒の相互作用を強く受けるため緩和時間は短くなる。これらの性質を利用して、比表面積、あるいは粒径、および粒子の親和性の測定が可能となる。図 15A に、比表面積と緩和時間の関係を示す。緩和時間の逆数を取り、溶媒の緩和時間で規格化してグラフを書くと図 15B のように緩和時間の比が比表面積に対して直線的にあらわされる。◆は酸化チタンの例を示すが、異なる粒子のアルミナで測定すると、■のように、異なった傾きの直線となる。これは、粒子によって親和性が異なるためと考えられる。

### 3・9 スピニッシュ<sup>11)</sup>

スピニッシュ (あるいは OPU: オイルピックアップ) は、製造工程での繊維の下流部門での取り扱い性を向上させるために繊維に添加される。スピニッシュ

ニッシュを適切に分散させた繊維は、紡糸機の中をよりスムーズに通過し、より速く、より信頼性の高い操業を可能にする。スピニッシュは静電気を防ぎ、十分な潤滑性を保証し、フィラメントの凝集力を向上させる。このスピニッシュのレベルを決定することは非常に重要であり、迅速かつ継続的に評価する必要がある。TDNMR を用いた方法は、従来の溶媒抽出法に比べ、非熟練者に適した簡単で直感的な方法である。溶剤やその他の媒体が不要であり、試料の前処理も不要で繊維を直接測定するために再現性にも優れ、低濃度でも正確な測定が可能である。図 16 に繊維試料の信号の例を示す。

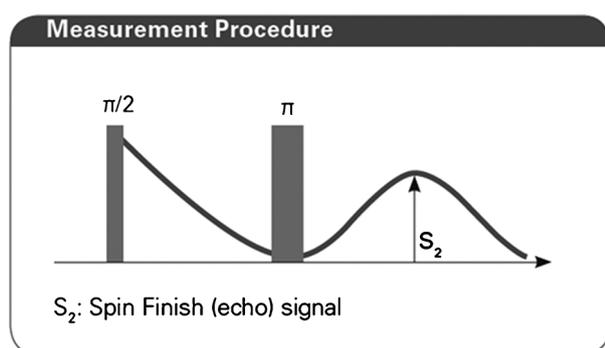


図 16 スピニッシュの測定手順および信号  
(A) スピニッシュによる信号強度 ( $S_2$ ) がスピニッシュ量に比例する。

繊維試料の TDNMR 信号は、繊維とスピニッシュで異なる成分を示す。繊維、水分、スピニッシュはそれぞれ典型的な減衰挙動を示す。スピニッシュの NMR 信号は他の信号とよく分離されており、定量的に分析することができる。長い緩和成分を示す ( $S_2$ ) はスピニッシュ濃度と相関する。一般に観測できるスピニッシュの濃度は 0.1% から 5% の範囲である。校正は、あらかじめ測定された基準値 (例: 抽出によるスピニッシュの結果) を使用するが、スピニッシュを行っていない繊維に既知のスピニッシュ量を添加し、それを校正値として用いることもできる。

### 3・10 体組成分析 (BCA)<sup>12)</sup>

体組成分析は緩和時間から生きているマウスやラットの脂肪、非脂肪肉、体液比率を正確に測定する手法である。TDNMR による体組成分析では、麻酔薬を使用せずに動物を扱うことができるため、長期的な研究など動物の負担を最小限にして観測可能である。測定は  $T_1$ ,  $T_2$  両緩和時間を同時観測し、多変量解析を用いて、これらの成分組成を決定する。検量線はパームオイル、鳥の胸肉などを用いて行う。図 17 に観測スペクトルの例と検量線の例を示す。脂肪、非脂肪肉など高い相関係数の検量線を得ることができていることが解る。DEXA

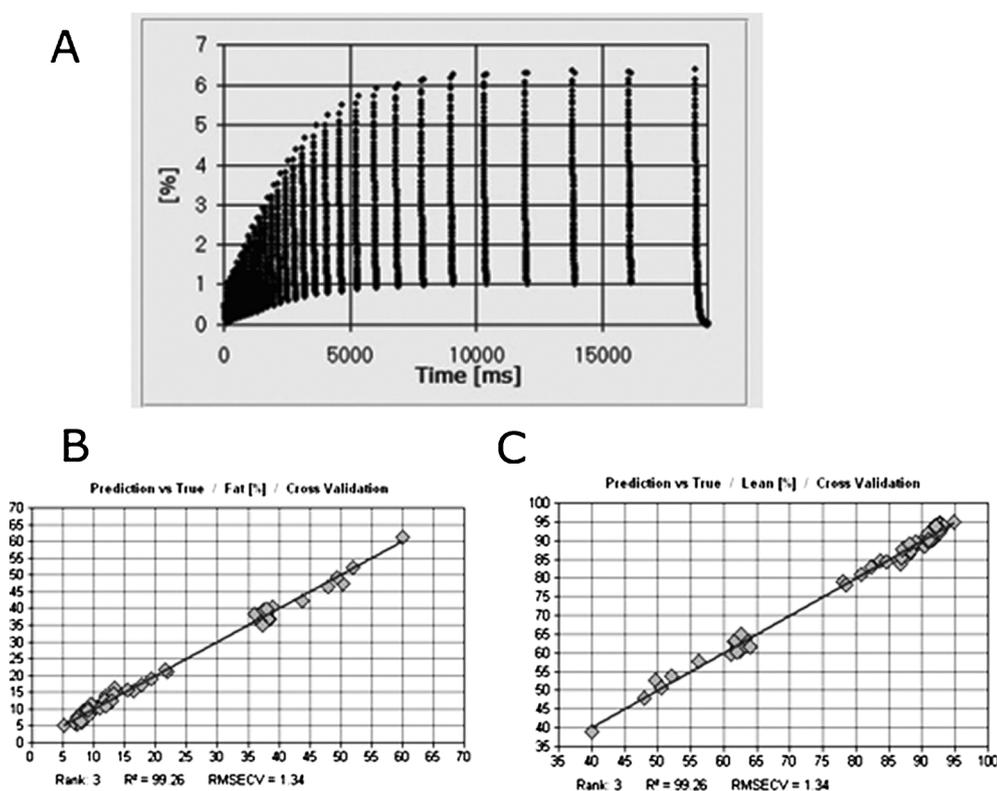


図 17 BCA スペクトルと検量線

(A)  $T_1$  と  $T_2$  の同時測定を行ったときの緩和曲線。  $T_1$  測定のそれぞれの点で同時に FID も観測する。(B) 多変量解析を行って得られた脂肪の検量線 (C) 非脂肪肉の検量線

(X線)法と比較して、精度と正確性が高く、小動物への負担が小さい。同様の方法で、肉などの脂肪分、タンパクの成分の分析が可能である。

#### 4 さ い ご に

TDNMRは試料の前処理の必要がなく、非破壊で、簡便に測定できる分析手法である。食品分野では固体脂肪比の決定や、水分・油分量の定量に用いられている。材料分野では、試料の物性評価をもとに添加物、混合物などの定量評価や、分子の運動性などの評価が可能である。また、最近では架橋密度の評価や、体組成分析などにも広く用いられるようになってきている。装置も卓上型であり、専用のユーティリティ等の必要がなく設置環境を選ばずに設置可能である。今後ますますTDNMRが様々な場面で活用されることを期待する。

#### 文 献

- 1) E. Fukushima, S. Röder: "Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach", (1981), (Addison-Wesley Publishing Company).
- 2) Application Note 8, Determination of the Solid Phase Content in Fats using the BRUKER minispec (1996).
- 3) AOCS Official Method Cd 16b-93, Solid Fat Content (SFC) by Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Direct Method (2017).
- 4) ISO 8292-1, Animal and vegetable fats and oils—Determination of solid fat content by pulsed NMR— Part 1: Direct method (2008).
- 5) IUPAC 2.150, Solid content determination in fats by NMR (low resolution nuclear magnetic resonance) (1987).
- 6) S. Padar, S. A. K. Jeelani, E. J. Windhab: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 1115 (2008).
- 7) J. P. M. van Duynhoven, G. J. W. Goudappel, G. van Dalen, P. C. van Bruggen, J. C. G. Blonk, A. P. A. M. Eijkelenboom: *Magn. Reson. Chem.*, **40**, S51 (2002).
- 8) D. Stueber, S. Jehle: *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **106**, 1828 (2017).
- 9) Bruker Applications, information flyer No. 2, Xylene Soluble Content in Polypropylene & further Polymer (2003).
- 10) K. Saalwächter, M. Gottlieb, Liu, W. Oppermann: *Macromolecules*, **40**, 1555 (2007).
- 11) Bruker minispec Application Note 39, Rapid Determination of Finish-On-Fiber of Textile Products by Pulsed NMR (1996).
- 12) F. C. Tinsley, G. Z. Taicher, M. L. Heiman: *OBESITY RESEARCH* Vol. 12 No. 1 January (2004).



原 英之 (Hideyuki HARA)

ブルカージャパン株式会社 (〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-9)。  
《現在の研究テーマ》磁気共鳴法を用いたポリマーの評価。《趣味》ガーデニング、DIY。  
E-mail: Hideyuki.hara@bruker.com

会社ホームページURL:

[www.Bruker.com](http://www.Bruker.com)

関連製品ページURL:

<https://www.bruker.com/ja/products-and-solutions/mr/td-nmr-industrial-solutions/minispec-mq-series.html>