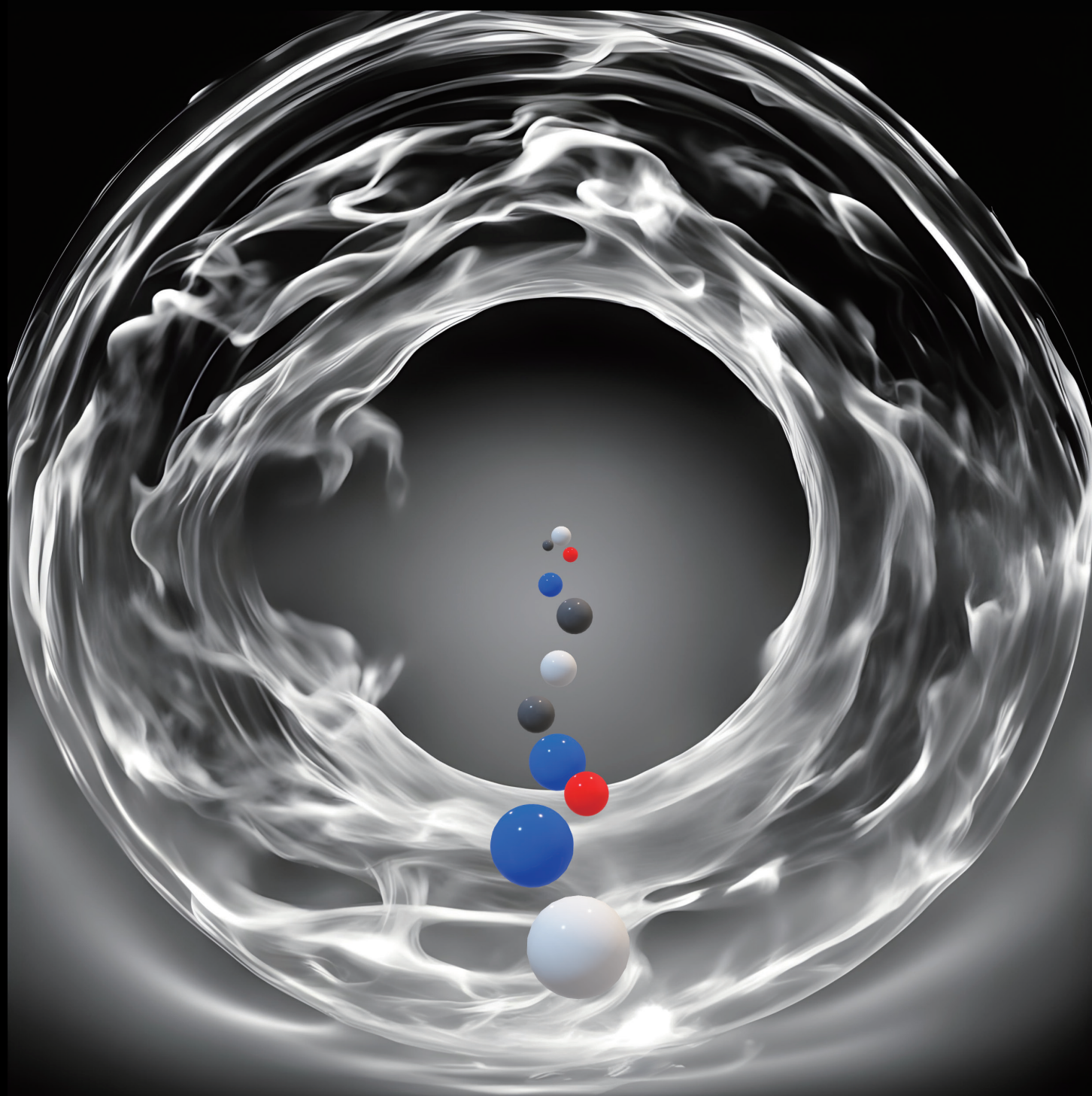


ぶんせき 10

Bunseki 2024

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

<https://www.jsac.jp>

ひらめきときらめきで

今日を超える明日を創る

近代から現代に至るまで、

産業の発達を根底から支え続ける貴金属。

これからも新しい領域を拓いていきます。

あなたのチャレンジをサポートします。



募集 | 2024年度 貴金属に関わる研究助成金

貴金属が関係している
テーマであれば応募可能

助成金は奨学寄附金
扱いになります

研究や成果を
拘束することはありません

募集要項

田中貴金属記念財団では、「ひらめきときらめきで、今日を超える明日を創る」をキャッチフレーズとして、持続可能な未来づくりに貢献できる研究・開発テーマを募集します。

応募資格 国内の教育機関あるいは公的研究機関に所属されている方

募集期間 2024年9月2日(月)～2024年11月30日(土)

研究助成金 総額 2000万円

Umekichi Tanaka Award 1000万円

Ichiro Tanaka Award 300万円

Innovative Precious Metals Award 100万円

KIRAMEKI Award* 100万円

HIRAMEKI Award 30万円

*2024年4月1日時点において37歳以下の方を対象とします

主催者 一般財団法人 田中貴金属記念財団

お問い合わせ先 「貴金属に関わる研究助成金」事務局

E-mail: joseikin@ml.tanaka.co.jp

〒103-0025

東京都中央区日本橋茅場町2-6-6

田中貴金属工業株式会社

新事業開発統括部 企画推進S 内

田中貴金属記念財団

詳細はこちら▶

<https://tanaka-foundation.or.jp>



FOUR Qs
ARE BETTER
THAN QQQ



Performance to the power of four.

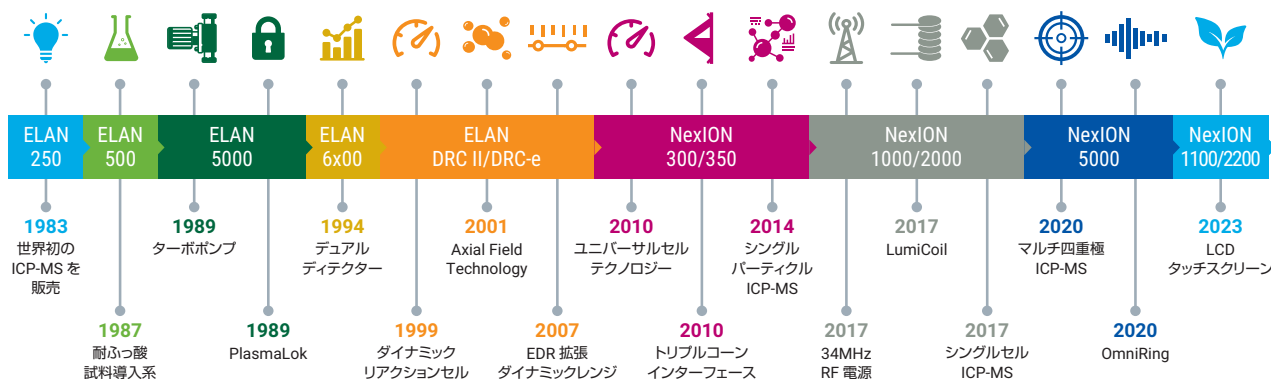
世界初！マルチ四重極 ICP-MS で今までにない体験を！



NexION 5000 は、真のトリプル四重極を搭載した初めてのマルチ四重極 ICP-MS システムです。半導体、バイオモニタリング、その他のアプリケーションで要求される厳しい微量元素分析ニーズにお応えできる革新的なシステムとして、高分解能 ICP-MS や従来のトリプル四重極 ICP-MS を超えて、卓越したバックグラウンド相当濃度 (BEC) と優れた安定性を提供します。

PERKINELMER AND ICP-MS: A HISTORY OF INNOVATION

1983 年に世界で初めて ICP-MS を実用化した PerkinElmer 社
今日まで約 40 年にわたり特許と革新の歴史を築いてきました



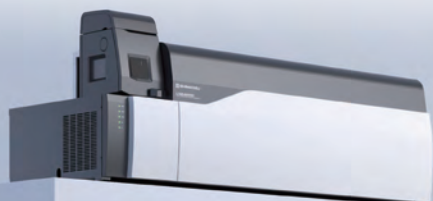
PerkinElmer Japan 合同会社

www.perkinelmer.co.jp



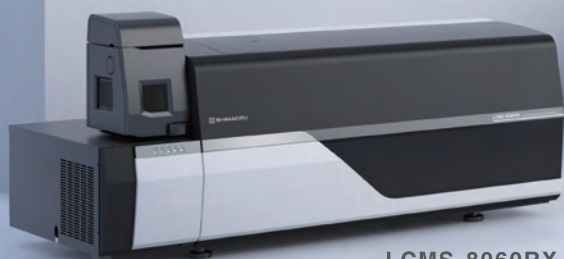
本社 〒221-0031 神奈川県横浜市神奈川区新浦島町 1-1-32 アクアリアタワー横浜 2F TEL. (045) 522-7822 FAX. (045) 522-7830





LCMS-8050RX

Ultrafast Track to
Your Success



LCMS-8060RX

高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-TQ RX シリーズ



LCMS-8045RX

分析業務を取り巻く事業環境やニーズは時代とともに大きく変わってきています。LCMS-TQ RX シリーズは、多様化する分析現場のニーズに対して、島津製作所が誇る技術を集約した、Reliable、Resilient、Responsibleの3Rを兼ね備えたトリプル四重極質量分析計です。圧倒的な信頼性と安定性を誇るハードウェアと、優れた操作性と卓越した自動化技術を搭載したソフトウェアにより、新しい価値を提供します。

Reliable

信頼性が求められる
ルーチン分析に特化



Resilient

変化に強いシステムが
効率運用を支援

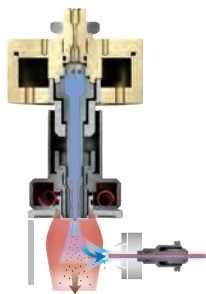
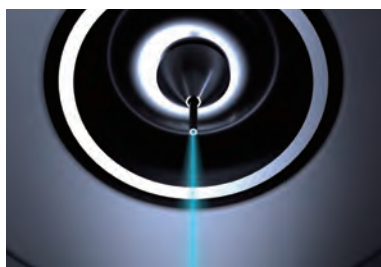


Responsible

環境への負荷低減が
求められるラボに

より安定なネブライザーフローを実現
— 新開発 CoreSpray —

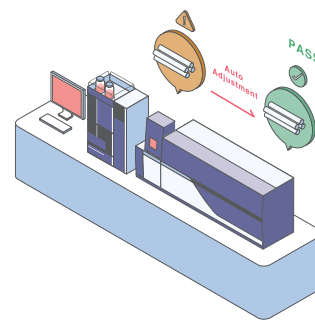
新開発のネブライザーノズルであるCoreSprayにより、ネブライザーフローの更なる均一性向上と流量の上限値拡張 (7 L/min) を実現。より安定なイオン化を実現し、イオン導入量が安定することで、同一サンプルはもちろんのこと、装置間でのバラツキを低減。ラボにある複数の装置の効率運用を後押しします。



万全の装置状態で質量分析

— 新開発 パフォーマンス・コンシェルジュ —

自動で標準試料を注入し、質量精度、分解能、強度等の装置状態をチェックします。結果に応じて自動でチューニングを行うことも可能で、ベストな状態で分析を開始できます。基準を満たさない場合は、原因箇所を特定し必要な処置をお知らせ。メンテナンス時のダウンタイム削減にもつながります。





Welcome to the Next Generation

New IRT-5X

赤外顕微鏡 / Infrared Microscope

赤外顕微鏡における「観る」、「測る」、「使う」を再構築、顕微赤外測定に新たなイノベーションを創出します。

「観る」

- ・500万画素の高解像度カメラを搭載
- ・光学系の改良と電動アイリス機構による高品位な観察画像
- ・オートフォーカス標準搭載
- ・スマートモニターによる観察・測定の同時実行
- ・各種観察オプションを用意

「測る」

- ・自動XYZステージによる顕微測定の効率化
- ・スマートマッピングによる革新的な測定
- ・光学系及びミッドバンドMCT検出器の改良による感度向上
- ・2in1MCT検出器による高空間分解能・高感度測定
- ・4検出器搭載可能

「使う」

- ・シンプルで使い易く、初心者でも使えるUI
- ・IQ IR NAVによる自動試料認識
- ・集光鏡スライドイン方式の採用
- ・40mm厚試料の反射測定対応
- ・設置スペースのダウンサイジング

IRT-5Xについて



詳しくはこちらから

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町2967-5
TEL 042(646)4111(内)

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

日本分光HP



JASCO

JASCOは日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および各仕様は、
改善のため予告なく変更することがあります。



多彩な機能で品質管理や 研究開発をサポート

自動滴定装置

AUT-801



2系列同時滴定に対応

デュアルシステム



2系列の滴定画面を同時に表示

シングルシステム時は、
600データを本体にメモリー可能

各種滴定法に合わせた電極類をご用意

ターンテーブル(オプション)接続による
省力化を実現



広範な分野での分析ニーズにお応えします

食品分野

化学・分析分野

メッキ分野

電気・鉄鋼・金属分野

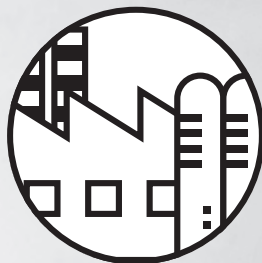
環境分野

石油分野

薬品・化粧品・香料分野



食品



石油



薬品・化粧品・香料

東亜ディーケーケー株式会社

<https://www.toadkk.co.jp/>

本社 / 〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0219

●東京:03(3202)0226 ●大阪:06(6312)5100 ●札幌:011(726)9859 ●仙台:022(353)6591 ●千葉:0436(23)7531
●名古屋:052(485)8175 ●広島:082(568)5860 ●四国:087(831)3450 ●九州:093(551)2727

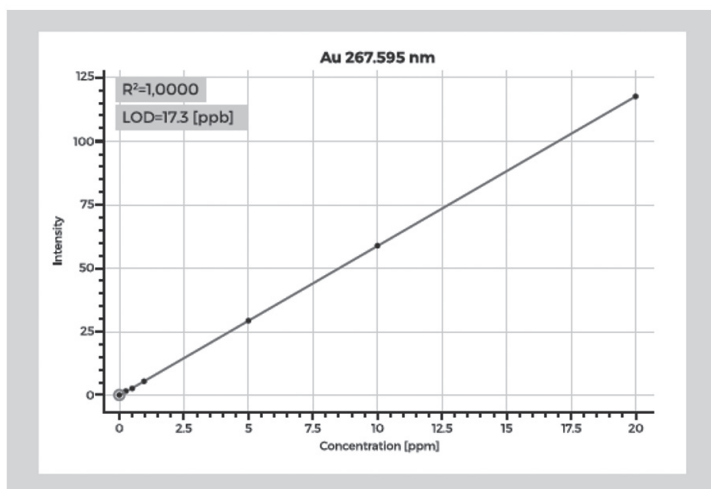


窒素ガスICP分析計 MICAP™-OES 1000

RADOM™



独自開発の高周波技術CERAWAVE™が可能にした窒素ガスベースのICP発光装置です。小型で高性能なMICAP-OES-1000は、独立したプラズマソースと光ファイバー接続のエシエル型分光光度計から構成されます。小型、軽量なこのシステムはユーザーに大幅なランニングコストの低減をもたらします。



金の検量線 (0.025~20.00ppm)

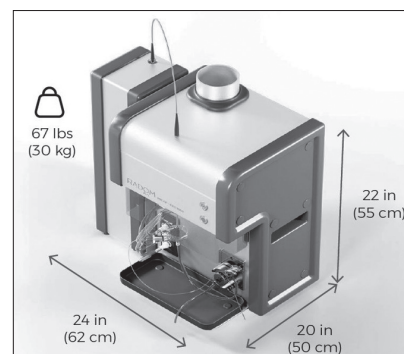
Aperture:	f/10
Wavelength range:	194 nm - 625 nm
Simultaneous:	up to 625 nm
Slit Width:	30 μm slit
Resolution:	5pm - 30 pm

光ファイバー接続のエシエル分光検出器



特徴

- 窒素ガスプラズマ方式 (Arガス不要)
- 新開発プラズマソースCERAWAVE™ (1000W)
- 空冷式トーチ
- エシエル分光器による全波長同時測定
- 省スペース設計



装置寸法・重量

輸入総販売元

株式会社 エス・ティ・ジャパン

<http://www.stjapan.co.jp>

東京本社 /

〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10

TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店 /

〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27

TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880

ST.JAPAN INC.

column

ムロマックミニカラムの使用例(公開論文・文献より)

1. 環境分野：海水、雨水など環境試料の分析用途
2. 鉱業分野：岩石、鉱物、石英などの組成分析
3. 農業分野：植物などの分析
4. 生化学分野：タンパク質、生体などの精製研究
5. 原子力分野：高レベル廃棄物の処理法研究(詳細はお問い合わせください)

ムロマック® ミニカラム

ムロマック®ミニカラムはカラムと液溜槽がポリプロピレンにより一体成型されていて、丈夫で耐薬品性に優れています。小さなカラムながら濾槽が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており、リークやテリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能です。

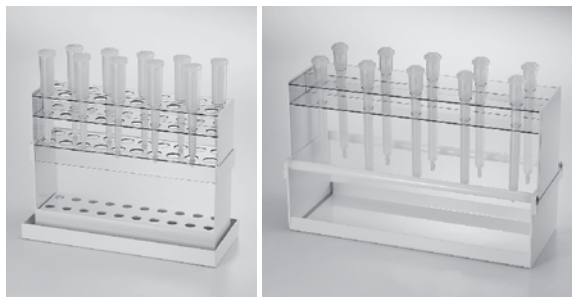


種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
M	6.5~8.5	5.8	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0 ^{*1}

*1. 連結キャップを使って50ml注射器を接続すると便利です。

ムロマック® ミニカラムスタンド

カラムSまたはM用のスタンドは、直径15~16.5mm、長さ100~165mmの試験管を20本立てることができます。カラムL用スタンドのトレイには100mLのビーカー又は三角フラスコを10個並べることができます。



種類	横(cm)	縦(cm)	高さ(cm)	立数
S・M共用	26.5	7.0	20.5	20本
L用	36.5	14.5	22.5	10本

ムロマック® ガラスカラム

ムロマック®ガラスカラムはガラス製で耐薬品性に優れ、鮮明にイオン交換反応を可視化します。イオン交換樹脂の初期検討後、樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能です。枝管付きタイプはムロマック分液ロートを使用することで液枯れしません。また、ライブ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長カラムを使用することで正確なデータを取得できます。



種類	横(cm)	縦(cm)	容量(mL)
S	8	28	30.0
M	8.5	32.5	100.0
ロング	5	43	40.0

ムロマック® 分液ロート

【各ガラスカラム対応】

ムロマック®分液ロートはガラス製で耐薬品性に優れ、ムロマック®ガラスカラム(S・M・ロング各種)に互換性のあるすり合わせ規格を有しています。



種類	容量(mL)
S	500
M	1000

お問合せ先

室町ケミカル株式会社 <https://www.muro-chem.co.jp>

[東京] TEL. 03-3525-4792 [大阪] TEL. 06-6393-0007 [本社] TEL. 0944-41-2131

ICDD (JCPDS) 粉末回折データベース

(PDF-2 Release 2025/PDF-5 2025/PDF-4 Minerals 2025)

PDF-2 Release 2025

ICDDで収集された有機物/無機物約127,000件、ドイツのFIZで収集された結晶データベースから計算で作成された無機物約221,400件、米国NISTで収集された無機物約10,000件のXRDピークデータ、ミラー指数、格子定数、空間群番号、ピアソン記号、結晶タイプ、ID情報など。

付属のソフトウェア ■PDF2plusX for Windows (X-Search) ■DDViewer/Sleve ■X-Viewer

- XRDパターンマッチング検索 (X-Search機能)
- 強度の高いラインからの絞り込み検索 (Any Peaks機能) とマッチング
- ブックフォームのようなカード表示とXML形式での表示
- データカードから物質材料研究機構 (NIMS) のAtomWorks (Pauling FileのNIMSバージョン) へのリンクで結晶構造の表示も可能
- XRD Rawデータのベースライン補正、スムージング、ピークピック (X-Viewer機能)
- 5年間ライセンス



新規購入: ¥2,200,000 (一般) / ¥1,870,000 (教育) 更新: ¥539,000 ~ (一般) / ¥412,500 ~ (教育)

PDF-5 2025

昨年までのPDF-4 Full FileとPDF-4 Organicsを統合してPDF-5の名称になりました。ICDDで収集された有機物/無機物約127,000件、ドイツのFIZで収集された結晶データベースから計算で作成された無機物約100,600件、米国NISTで収集された無機物約2,800件、英国Cambridge Crystal Data Centerで収集された有機物/有機金属の結晶データから計算で作成された535,900件に加え、Pauling Fileの無機物約281,000件のXRDピークデータ、ミラー指数、格子定数、空間群番号、ピアソン記号、結晶タイプ、ID情報など。Pauling/FIZ/Cambridgeデータでは結晶構造のグラフィック表示も可能。

付属のソフトウェア ■X-Search ■DDViewer+/Sleve+ ■X-Viewer

- XRDパターンマッチング検索 (X-Search機能)
- ブックフォームのようなカード表示とXML形式での表示
- データカードから物質材料研究機構 (NIMS) のAtomWorks (Pauling FileのNIMSバージョン) へのリンク
- XRD Rawデータのベースライン補正、スムージング、ピークピック (X-Viewer機能)
- 1年間ライセンス (複数年契約も可能)



新規購入: ¥2,200,000 (一般) / ¥1,870,000 (教育) 更新: ¥539,000 ~ (一般) / ¥412,500 ~ (教育)

PDF-4 Minerals 2025

ICDDで収集されたMinerals Subfile約13,300件、ドイツのFIZで収集された結晶データベースから計算で作成された鉱物約15,300件、米国NISTで収集された鉱物約200件に加え、Pauling Fileの鉱物約24,400件を集めたデータベース。XRDピークデータ、ミラー指数、格子定数、空間群番号、ピアソン記号、結晶タイプ、ID情報など。Pauling Fileの結晶データ (プロトタイプ) では結晶のグラフィック表示も可能。

付属のソフトウェア ■DDViewer+/Sleve+

- XML形式でのカード表示
- 1年間ライセンス (複数年契約も可能)

新規購入: ¥484,000 (一般) / ¥350,900 (教育) 更新: ¥290,400 ~ (一般) / ¥260,700 ~ (教育)

Match!検索ソフトウェア

プロファイルフィッティング (PFM) によるサーチマッチであり、PDFカードデータの3強線が未知のプロファイルパターンに存在するかどうかのプリサーチの後、カードデータのプロファイルを作成し、プロファイル同士のフィッティングから適合度 (Figure-of-Merit) を計算し、ヒットの候補をランク付けします。

ICDDのすべてのデータベースに対応し、さらにCrystallography Open Database (COD) の512,000件の回折パターンが付いています。(永久ライセンス)

価格: ¥517,000 (一般) / ¥380,600 (教育) (制作: Crystal Impact)



PDF Statistics (2025)

Data Entry Source	PDF-5+2025 & PDF-5+Server Edition 2025	PDF-4/Axiom 2025	PDF-4/Minerals 2025	PDF-2 2025
00-ICDD	127,055	38,938	13,332	127,055
01-FIZ	100,669	13,993	15,348	221,416
02-CCDC	535,915	0	0	0
03-NIST	2,825	360	232	10,067
04-MPDS	281,455	57,595	24,447	0
05-ICDD Crystal Data	56,218	0	75	869
Total No. of Entries	1,104,137	110,886	53,434	359,407
Subfile Distribution:				
Inorganics	457,803	98,298	52,792	304,611
Organics	650,218	12,728	779	56,230
New Entries	42,239	2,847	1,495	9,645
Rietveld-No. with atomic coordinates	626,141	80,788	43,945	0
Reference Intensity Ratio (RIR)-I/Io	997,345	79,508	41,395	252,650
Experimental Digital Patterns	20,833	9,767	260	0

※表示価格は税込みです

株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル
TEL.03-5641-1771 FAX.03-5641-1772
E-mail:tech@ddmcorp.com URL:http://www.ddmcorp.com

新製品

迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2070

機器分析の試料前処理に最適 - 各種試料の粉碎・攪拌・分散に特化

IQ MILL-2070 の特長

● 使いやすいシンプル操作

- ✓ 簡単な操作でサンプルの粉碎が可能

設定項目は、粉碎速度、粉碎時間、サイクル数、サイクル間の停止時間です。回転ノブとタッチパネルで簡単に設定できます。

● 短時間で効率的に微粉碎

- ✓ パワフルな衝撃と剪断力で粉碎時間を数秒へ大幅短縮

高弾性ベルトを用いた高速上下ねじれ®運動による粉碎方式を採用しており、試料の迅速粉碎が可能です。 特許第7064786号

- ✓ 粉碎時の静かな作動音

粉碎時に発生する音は 55 dB程度で通常会話を妨げません。

- ✓ 同一プログラムで最大3試料の同時粉碎が可能

最大3本の試料容器が収納可能なホルダーを搭載しており、より効率的な粉碎が可能です。

● 省エネの試料冷却キット付属

- ✓ 液体窒素の消費量は 300 mL程度 (試料と粉碎子入りの試料容器1個の場合)

標準付属の試料冷却キットには冷媒容器、 tong、試料冷却ホルダーが含まれます。

- ✓ 冷媒を使わない室温粉碎も可能

通常会話を妨げない
静音設計

仕様

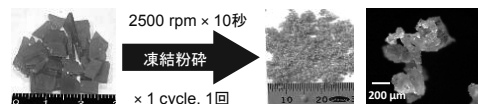
粉碎温度	室温あるいは冷媒(液体窒素等)を用いる試料冷却	
粉碎設定	回転数(rpm)	50 から 最大 3000(無段階設定)
	回転時間(秒)	10 から 60 (10 秒毎)
	回転サイクル間の待ち時間(秒)	0 から 600(10 秒毎)
	回転サイクル数	1 から 20 (1サイクル毎)
安全装置	マイクロスイッチと手動ロック方式による誤動作防止	
本体寸法、重量	幅 270 × 奥行 340 × 高さ 300 (mm), 約 12 kg	
電源(50/60 Hz)	AC 100/120 V あるいは 200/240 V(450 VA)	

高速上下ねじれ®運動



試料容器内における粉碎子の高速度上下ねじれ®運動により試料を短時間で効率的に粉碎します。

粉碎例:ポリイソブレン (0.53 g)



40種以上の粉碎応用例をウェブサイトから閲覧可能!

フロンティア・ラボ 株式会社

ご購入検討時にテスト粉碎を承ります。お気軽にお問い合わせください。
www.frontier-lab.com/jp info@frontier-lab.com



高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

【ア行】
 (株)エス・ティ・ジャパン…………… A3
 【サ行】
 (株)島津製作所…………… 表紙 3
 【タ行】
 田中貴金属工業(株)…………… 表紙 4
 (株)デジタルデータ
 マネジメント…………… A6

東亜ディーケーケー(株)…………… A2
 【ナ行】
 日本電子(株)…………… A7
 日本分光(株)…………… A1
 【ハ行】
 PerkinElmer Japan (同)…………… 表紙 2
 フロンティア・ラボ(株)…………… A10

【マ行】
 室町ケミカル(株)…………… A5
 製品紹介ガイド…………… A8~9

よりユーザーフレンドリーに、より安心安定な装置に・・・
NMRメーカー初！

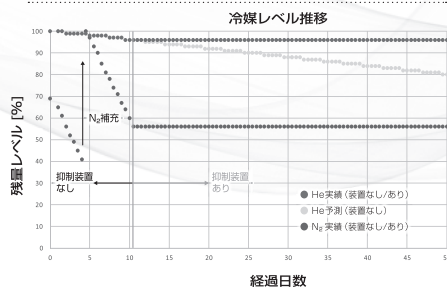
NMR用冷媒蒸発抑制装置

昨今の液体ヘリウムへの不安・心配解消へ

主な特長

- 軽量・省スペースながら、1台で液体ヘリウム、液体窒素の蒸発を制御
- 冷媒補充作業の頻度・費用を大幅低減し、装置の稼働時間を最大化
- 冷媒入手難等によるNMR装置の運転停止リスクを低減
- 新設計により冷凍機振動を十分に抑制し、スペクトルへの影響を最小化
- 既設NMRマグネットへの後付け可能

設置前後での冷媒レベル推移一例



JEOL 日本電子株式会社

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL:(042)543-1111 (大代表) FAX:(042)546-3353
 www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

JEOLグループは、「理科学・計測機器」「産業機器」「医用機器」の3つの事業ドメインにより事業を行っております。
 「理科学・計測機器事業」電子光学機器・分析機器・計測検査機器
 「産業機器事業」半導体関連機器・金属3Dプリンター・成膜関連機器/材料生成機器 「医用機器事業」医用機器

高分解能核磁気共鳴分光法における データ分析

小松 功典, 笹川 拡明

1 緒言

Purcell ら¹⁾および Bloch ら²⁾が、それぞれ独自に核磁気共鳴 (NMR, nuclear magnetic resonance) の検出に成功したのは、1946 年のことである。当時の NMR は、原子核物理学の分野において核磁気モーメントなどの原子核の性質を測定する事が目的であった。1950 年代の化学シフト³⁾やスピン-スピン結合⁴⁾の発見は、NMR の化学分析への大きなきっかけとなった。今日に至るまで、NMR は物質の構造や性質を調べるための研究手段として発展し、化学、生物学、医学などの分野で幅広く使われている。

NMR におけるデータ分析を考えるうえで、Ernst らのパルスフーリエ変換法の開発⁵⁾、二次元 NMR の開発⁶⁾は避けては通れない。初期の NMR 装置は、一定の磁場強度においてラジオ波の周波数を掃引してその吸収を記録する連続掃引法であった。現在一般的に使われているパルスフーリエ変換法では、ラジオ波の周波数をもつ単一のパルスを用いて、観察対象原子核すべてのスピンを励起し、その時間応答 (自由誘導減衰: FID, free induction decay) をフーリエ変換することで周波数スペクトルを得る。パルスフーリエ変換法は、マルチパルスをつかった数々の NMR 測定や二次元 NMR を可能にした。

NMR から得られる豊富な情報は様々な分野に応用されている。Wüthrich ら^{7)~10)}は、安定同位体標識および核オーバーハウザー効果やスピン結合などの情報を用いることで NMR によるタンパク質などの立体構造の決定する方法を確立した。また、今日では臨床検査に用いられる磁気共鳴画像法 (MRI, Magnetic Resonance Imaging) は、磁場勾配パルスを用いて NMR 現象を空間情報に展開したものともみなすことができる¹¹⁾¹²⁾。

NMR のデータ分析することを考えるうえで、得られる情報を理解しておくことは重要である。本稿では、まず、NMR から得られる情報を整理した。それに続いて、

それらの情報を分析する方法論、およびその应用を紹介した。また、量子化学計算などの計算科学的な手法を用いた NMR スペクトルの推定についても触れた。他にもここに記すことができない NMR の応用分野は数多くあるが、紙面の都合もあり本稿では割愛させていただくことと予めお許し頂きたい。

2 NMR スペクトルから得られる情報

2.1 単一パルス実験から得られる情報

高分解能 NMR 測定では磁場の発生源としては、超伝導磁石、電磁石、永久磁石が用いられるが、高磁場 NMR 装置では超伝導磁石が用いられる。NMR の分野では磁場の大きさについては慣習的 ¹H 核の共鳴周波数で表すことが多い。現在、一般的に市販されている装置で用いられている 300~1200 MHz の磁場強度は、7.0~28.2 T の磁場強度に対応する。

高分解能 NMR 測定に用いられる検出器は、溶液中に溶解した試料を主に対象とした溶液 NMR プロブと、固体試料を測定するために設計された固体 NMR プロブの 2 種類が主に用いられる。溶液 NMR では、一般的には、重水素化された溶媒に化合物を溶解させて溶液中の化合物の測定を行う。溶液中では、分子の運動により、化学シフト異方性、双極子相互作用などの相互作用は平均化されるため先鋭化している信号が観測される。一方、固体状の試料では、異方性があるためそれらの相互作用は平均化されない。そのため、固体 NMR 測定では、静磁場に対して 54.7356 度傾けた軸上で試料を高速回転しながら測定を行うことで、主に化学シフトの異方性を平均化する。

図 1 に一般的な一次元 NMR から得られる NMR の周波数応答である FID および FID をフーリエ変換して得られる周波数スペクトルを示す。ここでは核スピン量子数 1/2 の核種 (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁵N, ²⁹Si, ³¹P など) に絞って考えることにする (核スピン量子数が 1 以上の四極子核の詳細に関しては他の総説¹⁵⁾を参照されたい)。ここで、FID においてデジタルデータとしてサンプリングされる信号の周期 (周波数) は、共鳴周波数そのものではなく、アナログ/デジタル変換する際に、基準周波数

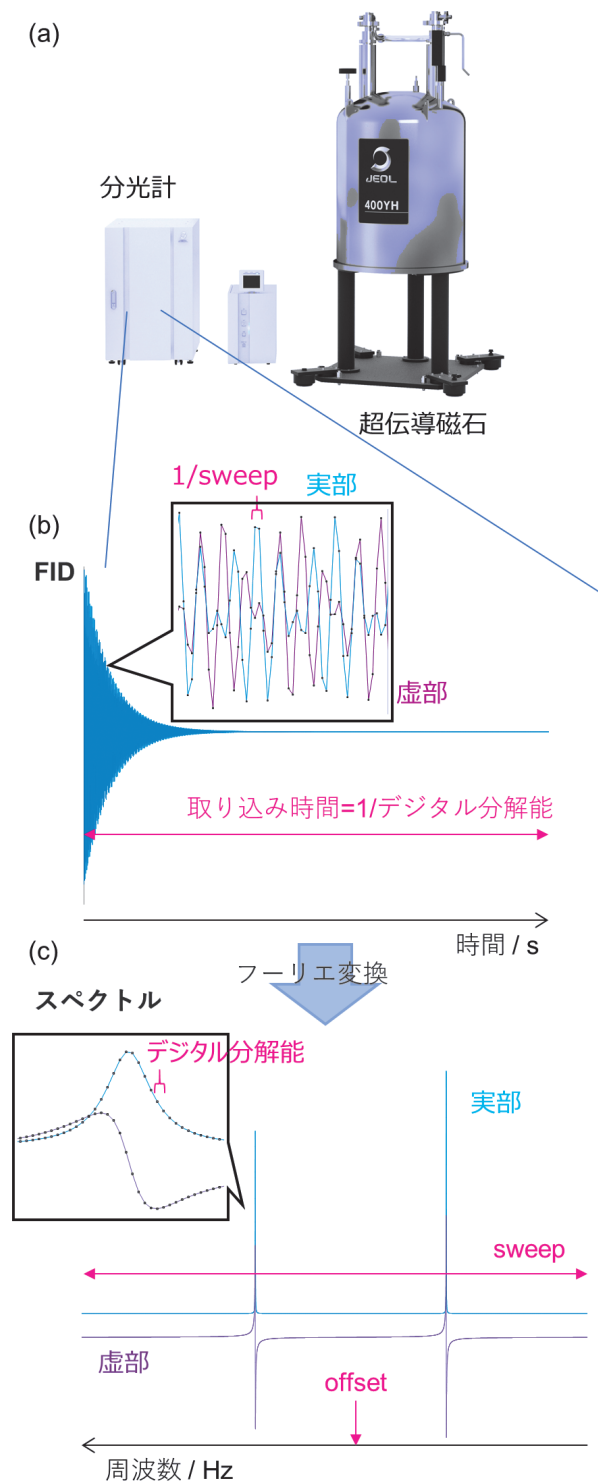


図1 高分解能 NMR 分光法におけるデータ取得とスペクトルへの変換のフロー

a) NMR 分光器の外観；b) FID (自由誘導減衰) 信号；c) フーリエ変換された NMR スペクトル

(通常、スペクトルの観測中心周波数)との差としてサンプリングされる。

一次元 NMR スペクトルから読み取る主要な情報は、化学シフト、スピン結合、信号面積である (図2)。化学シフトは、それぞれの核スピンの化学構造などに応じた局所磁場を反映し、それぞれの核スピンを特徴づける周波数差である。また化学シフトは、静磁場に比例する

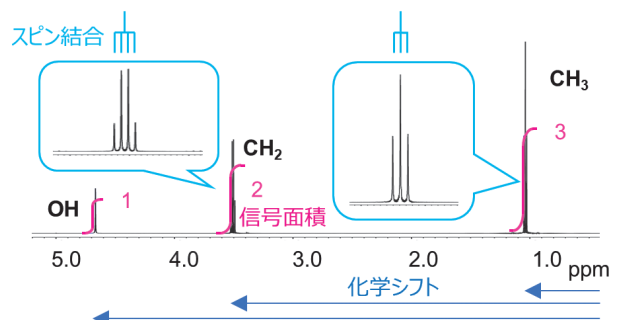


図2 NMR スペクトルの例 (エタノール分子)

ため、測定時の静磁場で規格化して用いる。化学シフトは静磁場に対して百万分の一のオーダーであることが一般的であり、ppm の無次元単位であらわされる。化学シフトの基準として ^1H NMR では、テトラメチルシランの共鳴周波数を 0 ppm としている¹⁶⁾。

スピン結合は、核スピン間の結合性の電子を介した相互作用であり、NMR スペクトルにおいては信号の分裂として観測され、その分裂幅はスピン結合定数とよばれる。スピン結合する核スピンのペアは、同じスピン結合定数を示す。この信号の分裂幅から構造的に隣接した核スピンを推定することができ、分子構造解析上非常に重要な手がかりとなる。また、スピン結合定数は、二面角などの分子の立体構造によって変化するため、分子の立体構造を分析する手掛かりにもなる。

同じ分子に含まれる構造的に非等価な ^1H に由来する信号は、通常異なる化学シフトを有し、別々の信号として得られる。これらの信号の面積積分値は、緩和時間や RF パルスの励起帯域の影響を無視すれば、信号に含まれる水素の数に比例する。したがって、同一分子に由来する CH_3 、 CH_2 、および CH の信号面積比は、3 : 2 : 1 となる。この情報も分子構造の解析の手掛かりになる。異なる分子に由来する信号の面積積分値の比は、緩和時間や RF パルスの励起帯域の影響を無視すれば、信号に含まれる水素の数で規格化した信号の面積の比は、試料空間に含まれる物質の比に対応する。このことは物質の定量分析に用いられる。

2.2 複数のパルスを組合せた実験から得られる情報

前述のようにパルスフーリエ変換 NMR の開発は、マルチパルス法や二次元 NMR などを可能にした。単一パルスによる測定は、試料に含まれるすべての核スピンを非選択的に検出する。一方、マルチパルスの実験では、パルスシーケンスと呼ばれる RF パルスおよび勾配磁場パルスの動作が時系列にしたがって記述されたプログラムにより選択的に信号を検出したり、その信号の位相を編集したりすることができる。

例えば、DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer) は、 ^1H 核から ^{13}C 核への磁化移動を利

用した ^{13}C 一次元測定パルスシーケンスである。 ^1H 核に隣接した ^{13}C のみを選択的に検出し、かつ隣接する ^1H の数に応じた信号の位相の編集（信号の正負）を行う。また、HSQC (hetero-nuclear single quantum coherence) は、直接結合した異種核 (^1H と ^{13}C の組み合わせが最も一般的である) の間に相関信号を選択的に検出する二次元 NMR のパルスシーケンスである。得られるスペクトルは、複数の軸から構成され、この測定では二軸からなるスペクトルが得られる。

3 NMR データを用いたデータ分析

3.1 時間領域データおよび周波数領域データ

パルスフーリエ変換 NMR におけるデータは横軸が時間、縦軸が信号強度の FID として出力される (図 1 (b))。FID は時間軸のデータであるため、時間領域データとも呼ばれる。しかしながら、FID から直接信号の周波数を視覚的に読み取るのは困難であるため、周波数スペクトルへフーリエ変換してデータ分析を行うのが一般的である。まずは、FID から周波数スペクトルへの変換を記述する。

FID は、実部および虚部から構成され、直接観測時には NMR 装置の検出系が 90 度位相の異なる信号を検出することで得られる (直交検波)。FID をフーリエ変換することで周波数スペクトルが得られるが、周波数スペクトルは実部および虚部から構成される。通常、データ分析に用いるのは実部の周波数スペクトルである。

フーリエ変換を行う前後それぞれでデータ処理を行う。FID は、フーリエ変換前に zero filling (ゼロ埋め) するのが一般的である。zero filling とは、サンプリングされた FID のデジタルデータの末尾に強度 0 のデータ点を任意の数だけ加えることで、これによってフーリエ変換後の周波数スペクトルのデジタル分解能が向上する。これは FID のような周波数応答関数は実部と虚部とが一定の関係があることを示している式である Kramers-Kronig の関係式に従っており、実部と虚部は互いに独立していないので虚部の自由度を実部に移すことができるためである。また、FID は、ウィンドウ関数と呼ばれる特定の関数を用いて時間領域において信号強度に重みをつける。これにより、得られるスペクトルの S/N 比を向上させたり、信号の分離を向上させたりすることができる。これらの処理を施された FID は、フーリエ変換によって周波数スペクトルへと変換される。

得られたスペクトルから、ピークピック (スペクトルの信号の頂点の周波数の読み取り)、信号の分裂幅からスピン結合定数の読み取り、および信号の面積積分値の取得などを行い分析を進めるのが一般的である。一方、フーリエ変換を行わず、時間領域データを直接分析するアプローチが報告されている。CRAFT (complete reduction to amplitude frequency table) は、FID をデ

ジタルフィルタで分割し、分割した FID に多成分指数減衰波モデルによるフィッティングをベイズ分析と呼ばれる統計的な分析手法に基づいたアルゴリズムで最適化することで、信号の周波数およびその定量値に相当する振幅のテーブルに変換するデータ処理手法である¹⁷⁾。

3.2 有機化合物の構造解析

前述のように NMR における化学シフトおよびスピン結合の発見は、NMR の化学分析への応用への扉をあけた。天然物化学や有機合成の分野における有機化合物の構造解析は、NMR の最も基本的かつ最も成功した応用例のひとつである。有機化合物の構造解析では、有機化合物の骨格を構成する ^1H および ^{13}C が主要な観測核種である。加えて ^{15}N や ^{31}P (や合成化合物では ^{19}F) が含まれる場合、これらの核種も分析に用いられる。

有機化合物の構造解析には、構造の推定 (structural elucidation) および構造の確認 (structural verification) の二つのアプローチがある。構造の推定では、未知の構造の有機化合物の構造を推定することができる。有機化合物の構造解析においては化学シフトおよびスピン結合が主要な役割を有する。溶液 NMR による有機化合物の構造推定の一般的な分析フローを図 3 に示す。化学シフトより分子を構成する環境が異なる ^1H および ^{13}C は異なる周波数 (= 化学シフト) の信号として独立に検出される。また、NMR スペクトルは、原理的に定量的であるため、同じ分子内の信号面積の比から、信号に含まれる水素の数の比を推定することができる (例: CH_3 : CH_2 : CH = 3:2:1)。また、スピン結合を利用した ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, および ^1H - ^{13}C HMBC などの二次元 NMR スペクトルを用いることで、相関信号から各々の ^1H および ^{13}C のつながりを推定することができる。これらのスペクトルから得られた部分構造を組み立てることで化合物の構造を推定することができる。化合物の構造推定には、高分解能質量分析計における精密質量数から推定された推定組成式、中赤外分光スペクトルから推定される官能基の情報などを併用する。また、核間の双極子相互作用に由来する核オーバーハウザー効果やスピン-スピン結合の二面角依存性などから有機化合物の立体構造が分析可能である。

低分子量の有機合成においては、目的化合物に推定構

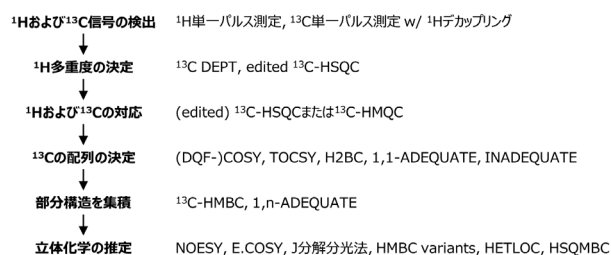


図 3 有機化合物の立体化学の推定に必要な NMR の解析フロー

造が存在するために、得られた化合物が推定構造と一致するかを確認できれば十分であり、構造推定までは不要な場合が多い。この場合は、データ分析の観点では、既知の化学シフトおよびスピン-スピン結合などによるスペクトルパターンとマッチングすることで、構造確認が可能である。有機化合物の構造解析は、ほかに優れた総説や成書が多数あり、そちらを参照されたい¹⁹⁾²²⁾。

一方で有機化合物の結晶を固体状態のまま NMR 測定する固体 NMR においては、その結晶構造にユニークな化学シフトが得られる。固体 NMR では、¹H 核間の双極子相互作用が大きく、¹H の高分解能測定が困難であり、¹³C の観測が一般的である。それぞれの結晶型の ¹³C 化学シフトが既知であれば、固体 NMR スペクトルから結晶型を特定することが可能である。固体 NMR による結晶型の判別は NMR 結晶学と呼ばれる¹⁸⁾。また近年では、固体 NMR によるマジック角回転の高速化 (> 80 kHz) により ¹H の高分解能測定が容易になった²⁰⁾²¹⁾。これにより、¹H 化学シフトも結晶型の判別に用いられるようになった²³⁾。また、結晶中における化学シフトは、第一原理バンド計算から第一原理に基づいて計算することができる。第一原理バンド計算から得られた化学シフトと固体 NMR 測定から得られた化学シフトの一致度から結晶型を推定することも可能である。

3.3 NMR を用いた定量分析

NMR は、構造解析において必要不可欠なツールであるため、定性分析のイメージが広く浸透しているが、NMR 現象そのものは定量性に優れる。そのため、近年、NMR の定量分析への応用も広がっている。¹H-NMR の信号面積は、式 1 に従う (観測核種は ¹H に限らない)。

$$I_i \propto N_i \frac{m}{VM} P \sin \beta \frac{1 - e^{-T_r/T_1}}{1 - e^{-T_r/T_1} (\cos \beta)} M_z(t_{eq}) \dots (1)$$

ここで I は信号面積、 N は信号に含まれる水素の数 (もしくは観測核種の数)、 V は試料の有効体積、 m は試料の質量、 M は分子量、 P は試料の純度、 β はフリップ角、 T_1 は信号の縦緩和時間 (スピン格子緩和時間)、 T_r はパルス繰り返し時間、 $M_z(t_{eq})$ は熱平衡時の磁化である。

式 1 は $T_r \gg T_1$ の条件 (つまり、 $1 - \exp(-T_r/T_1) \approx 1$) では、信号面積は、信号に含まれる水素の数に比例することを示す。したがって、前述のように同じ分子内の信号の信号面積の比は、水素の比を反映する。一方、同一試料管の存在する異なる分子の信号の信号面積比は、 $T_r \gg T_1$ の条件では、式 2 に従う。

$$\frac{I_{IS}}{I_A} = \frac{N_{IS}}{N_A} \times \frac{m_{IS'}}{m_{A'}} \times \frac{M_A}{M_{IS}} \times \frac{P_{IS'}}{P_{A'}} \dots (2)$$

ここで、下付き IS は内部標準化合物、IS' は内容標準試

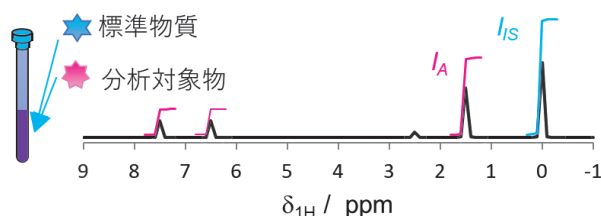


図 4 定量 NMR における NMR スペクトル解析

料 (不純物を含む)、A は分析対象化合物、および A' は分析対象試料 (不純物を含む) を示す。モル濃度は、 $m \cdot P / (M \cdot V)$ であるため分子 A のモル濃度に関して解くと式 3 が得られる。

$$C_A = \frac{N_{IS}}{N_A} \times \frac{I_A}{I_{IS}} \times C_{IS} \dots (3)$$

ここで、 C はモル濃度である。したがって、一方のモル濃度が既知であれば、もう一方のモル濃度を定量できることを意味する。

分子 A の純度に関して解くと式 4 が得られる。

$$P_{A'} = \frac{I_A}{I_{IS}} \times \frac{N_{IS}}{N_A} \times \frac{m_{IS'}}{m_{A'}} \times \frac{M_A}{M_{IS}} \times P_{IS'} \dots (4)$$

したがって、一方の分子の純度が既知であれば、もう一方の純度を定量できることを意味する。これらの式が示すように NMR による定量分析では、 $T_r \gg T_1$ のとき、すべての分子における信号面積のレスポンスファクターが等しいことを意味する。したがって、クロマトグラフィーなどによる二次標準定量分析とは異なり、NMR による定量分析では、定量対象分子とは異なる化合物を定量標準として用いることができる (図 4)。NMR による定量分析は、計量学的に一次標準比率法に準じる物質量の定量といえる。

¹H-NMR による内部標準法に基づく有機化合物の標準品などの試薬や製品の純度測定は、製薬、食品、化学などの様々な分野で応用されている。日本国内では、2018 年 1 月に日本産業規格 (JIS) 通則に定量核磁気共鳴分光法通則 (qNMR 通則) として採用されている²⁴⁾。また、国際規格としては、ISO 24583 として、2022 年 12 月に発行されている²⁵⁾。

3.4 NMR とデータサイエンスとの融合

NMR は、その性質上、低感度ではあるが、前述のように定量性が高く、再現性も高く、特異性の極めて低い分子のユニバーサルな検出器である。この利点を生かしてメタボロミクス (生体低分子の網羅的分析) などの分野では、NMR スペクトルを説明変数として多変量解析などのデータマイニングするアプローチは盛んに行われてきた歴史がある²⁶⁾²⁷⁾。NMR によるメタボロミクスでは、大きく分けてターゲット分析とノンターゲット分析

にカテゴリー分けすることができる。ターゲット分析では、NMRの定量性を活かして、データベースとのマッチングなどから分析対象の分子の定量分析を行うアプローチである。一方ノンターゲット分析では、一般的にはスペクトル全体をバケット積分のような処理で後のデータ分析において適切な次元のデータセットに変換し、それを説明変数として多変量解析などを適用しデータマイニングする(図5)。バケット積分はNMRスペクトルから後のデータ分析のために変数の準備に用いられる最も単純な方法であり、スペクトル全体を等幅(一般的には0.1~0.5 ppm程度が採用されることが多い²⁸⁾)の区間に分割し、それぞれの区間に含まれるデジタルデータの強度を足し合わせ数値積分することで、変数を用意する。バケット積分の他には、非等幅のバケット積分²⁹⁾、波形分離を応用した処理³⁰⁾など様々な方法が提案

されている。

一連のNMRスペクトルから変数を用意し、データ分析用の行列が用意できたのちは、一般的なデータ分析と同様である。データセットは、NMRスペクトルの性質から多重共線性が強い(変数間の相関が高い)ことに注意が必要である。したがって、例えばNMRスペクトルから用意されたデータセットを説明変数として外部の目的変数を回帰分析などにより予測モデルを構築する目的では、変数間に相関がある場合、線形重回帰は不安定となる。そこで一般的には、主成分分析により変数を次元圧縮および直交させて重回帰する主成分回帰やPLS(partial least square)モデルに基づいたPLS回帰を適用するのが好ましい³¹⁾。このデータ分析用の行列は予測(回帰)の他に、分類、データの低次元化・要約・可視化などの応用に用いられる。

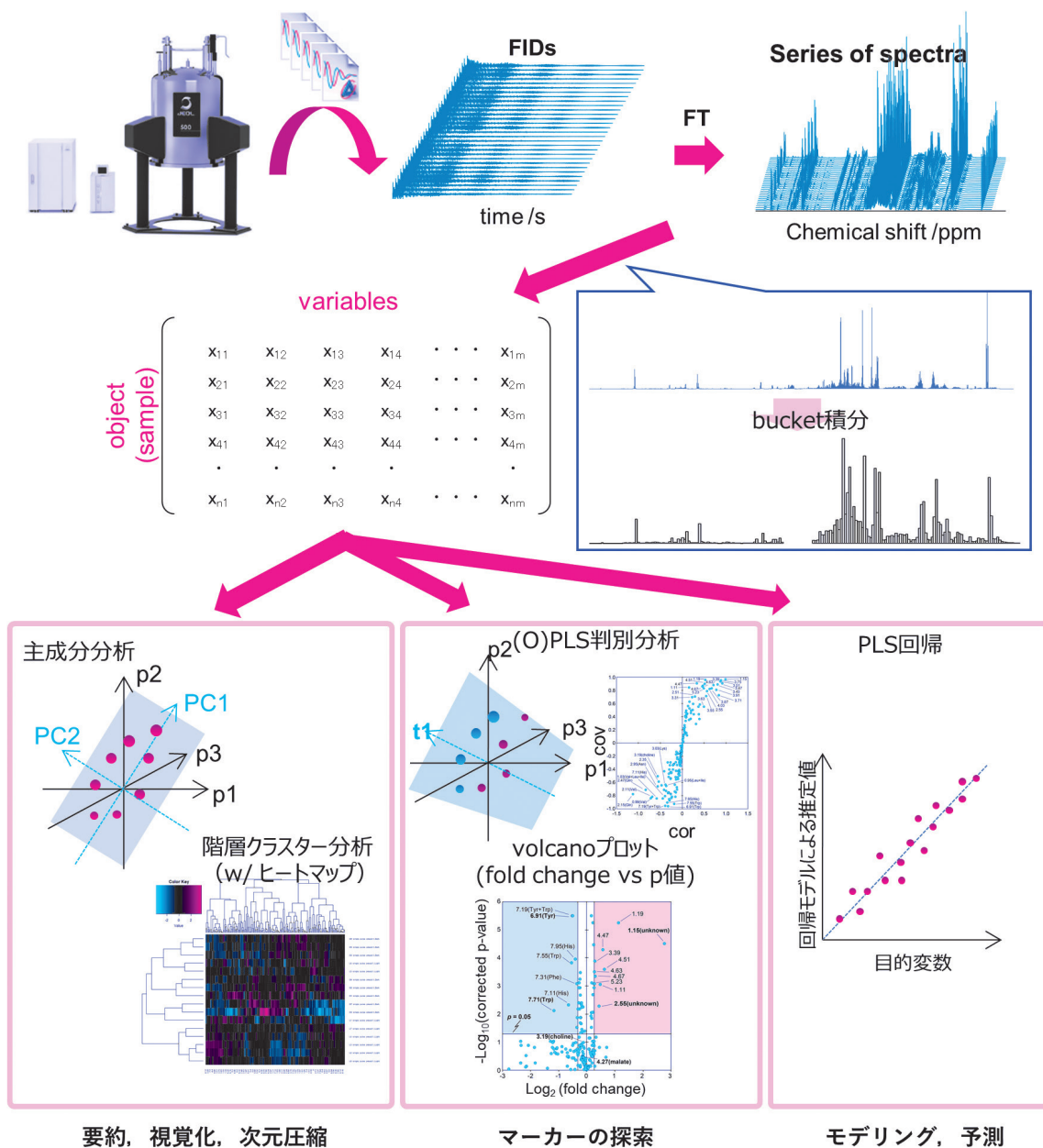


図5 NMRによるデータマイニングのプロセス

3.5 量子化学計算によるスペクトルのシミュレーション

計算科学の発展は、機器分析化学の分野にも大きな変化をもたらしている。前述のデータマイニングなどの帰納的な分析に加え、シミュレーションによって実験や測定なしに、分子の電子状態や NMR スペクトルを演繹的に計算から求めることができる。特に NMR では、量子化学計算による構造の最適化、それに続く gauge-independent atomic orbital (GIAO) 法などから化学シフトを第一原理に基づいて計算することができる¹³⁾³²⁾。また、その化学構造などをコンピュータで取り扱いやすい数字の表記である記述子に変換して、化学シフトの計算値と実測値の誤差を機械学習のアプローチから学習させることで、より正確に化学シフトを予測することができる³³⁾。

NMR による有機化合物の構造推定に量子化学計算は活用されている¹³⁾。NMR による有機化合物の構造推定では、スペクトルの解釈間違いによって誤った推定構造を導くリスクが残念ながらある。そのリスクを低減させるために量子化学計算による化学シフトおよびスピン結合定数は、推定構造の検証に用いることができる。また、量子化学計算による計算化学シフト、J カップリングは、立体化学を反映するため、ジアステレオマーなどの検証にも効果的である。Takeda らは *Trichoderma* 属の由来の天然物である Cremenolide の構造訂正を報告している³⁴⁾。構造訂正において量子化学計算による計算化学シフトから 8 種の候補ジアステレオマーのうち候補化合物を絞りこむことによって、全合成による構造決定の労力を減らしている。また、単純にスペクトルの解釈間違いを検出したり、有機化合物の構造推定を支援したりする目的で、(量子化学計算と比較して計算コストが著しく低い) データベースからの部分構造による検索や機械学習による化学シフトなどのパラメータ推定が用いられている¹⁴⁾。

また、メタボロミクス分野でも、化合物の同定や帰属に関して、量子化学計算が活用されている。化合物の同定には化学シフトやスピン結合定数のデータベースとのマッチングのアプローチが用いられるが、全化学物質に対して実測 NMR スペクトルに基づくデータベースを構築するのは、実用的に困難を伴う。これは、市販で入手できる化合物には限りがあり、また、合成、単離精製して化合物を収集するには多大な労力を要するためである。一方、量子化学計算は、計算コストを要する一方、物質的な要求が低い。したがって、データベースに依存しない化合物の同定や帰属を可能にする。実用的には、メタボロミクス分野においても、前述の構造推定での量子化学計算の例と同様に、推定される候補化合物の NMR パラメータを量子化学計算から計算し、化合物の同定や帰属の検証に用いられている。Komatsu らは、

安定同位体を用いたレンジツツジに含まれる代謝産物の網羅的解析を報告している³⁵⁾。その中で、NMR 測定から推定された実測 NMR スペクトルデータベースに含まれていないテルペンやフラボノイドを含む 8 個の二次代謝物の同定に量子化学計算から得られた ¹H および ¹³C 計算化学シフトを活用している。

4 結 言

NMR はハードウェアや測定法の発展のみではなく、得られたデータをどう取り扱うか、という点でも極めて多様であり、その応用範囲は広い。新しいデータの取り扱い方が開発されることで、NMR の応用範囲がさらに増えていき、今後も重要な分析機器として使われ続けていくものと期待している。

文 献

- 1) E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound : *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
- 2) F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard : *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946).
- 3) J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, M. E. Packard : *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951).
- 4) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter : *Phys. Rev.*, **84**, 589 (1951).
- 5) R. R. Ernst, W. A. Anderson : *Rev Sci Instrum.*, **37**, 93 (1966).
- 6) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst : *J. Chem. Phys.*, **64**, 2229 (1976).
- 7) K. Wuthrich, G. Wider, G. Wagner, W. Braun : *J. Mol. Biol.*, **155**, 311 (1982).
- 8) A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wuthrich : *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **95**, 1 (1980).
- 9) T. F. Havel, K. Wuthrich : *Blt. Mathcal. Biology*, **46**, 673 (1984).
- 10) M. P. Williamson, T. F. Havel, K. Wuthrich : *J. Mol. Biol.*, **182**, 295 (1985).
- 11) P. C. Lauterbur : *Nature*, **242**, 190 (1973).
- 12) P. Mansfield : *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **10**, 55 (1977).
- 13) N. Grimblat, A. M. Sarotti : *Chem. Euro. J.*, **22**, 35, 12246 (2016).
- 14) Y. D. Smurnyy, K. A. Blinov, T. S. Churanova, M. E. Elyashberg, A. J. Williams : *J. Chem. Inf. Model.*, **48**, 128 (2008).
- 15) S. E. Ashbrook : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6892 (2009).
- 16) R. K. Harris, E. D. Becker, M. Sonia. C. D. Menezes, R. Goodfellow, P. Gramger : *Pure Appl. Chem.*, **73**, 11, 1795 (2001).
- 17) K. Krishnamurthy : *Magn. Reson. Chem.*, **51**, 821 (2013).
- 18) P. Hodgkinson : *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **118** - **119**, 10 (2020).
- 19) E. E. Kwan, S. G. Huang : *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 2671 (2008).
- 20) Y. Nishiyama : *Solid State Nuc. Magn. Reson.*, **78** 24 (2016).
- 21) Y. Nishiyama : "Methodology and Application to Life Science and Materials Science", (Springer), 171 (2017).
- 22) E. Breitmaier : "Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry : A Practical Guide", (Wiley), (2002).
- 23) J. Struppe, C. M. Quinn, S. Sarkar, A. M. Gronenborn, T. Polenova : *Mol. Pharmaceutics*, **17**, 674 (2020).
- 24) JIS K0138 : 2018, "General rules for quantitative nuclear

- magnetic resonance spectroscopy”.
- 25) ISO 24583:2022, “Quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy — Purity determination of organic compounds used for foods and food products — General requirements for 1H NMR internal standard method”.
- 26) J. K. Nicholson, J. C. Lindon, E. Holmes : *Xenobiotica*, **29**, 1181 (1999).
- 27) D. S. Wishart : *Trends Anal. Chem.*, **27**, 228 (2008).
- 28) A.H. Emwas, E. Saccenti, X Gao, R.T. McKay, V.A.P. Martins dos Santos, R. Roy, D.S. Wishart : *Metabolomics*, **14**, 31 (2018).
- 29) S. A. A. Sousa, A. Magalhães, M. M. C. Ferreira : *Chemometr. Intell. Lab. Sys.*, **122**, 15, 93 (2013).
- 30) J. Hao, W. Astle, M. D. Iorio, T. M. D. Ebbels : *Bioinformatics*, **28**, 15, 2088 (2012).
- 31) S. Wold, M. Sjostrom : *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **58**, 109 (2001).
- 32) R. Ditchfield : *J. Chem. Phys.*, **56**, 5688 (1972).
- 33) M. W. Lodewyk, M. R. Siebert, and D. J. Tantillo : *Chem. Rev.*, **112**, 1839 (2012).
- 34) K. Takeda, R. Katsuta, A. Yajima, S. Kuwahara, T. Nukada, K. Ishigami : *Nat Prod Res.*, **37**, 1577 (2023).
- 35) T. Komatsu, R. Ohishi, A. Shino, J. Kikuchi : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 20 6000 (2016).



小松 功典 (KOMATSU Takamori)

日本電子株式会社科学・計測機器営業本部
科学・計測機器販売促進室 (〒100-0004
東京都千代田区大手町 2-1-1 大手町野村
ビル 13 階). 横浜市立大学大学院生命医
科学研究科生命医学専攻. 博士 (理学).

『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。2011 年から 2020 年まで、10 年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています。

下記 10 章からなり、それぞれ 12 から 14 の話題が集められています。

1. 実験器具に用いられる素材の特徴, 2. 分析がかかわる資格, 3. 顕微鏡と画像データ処理, 4. 最新の web 文献検索データベース, 5. ポータブル型分析装置, 6. 分析化学と材料物性, 7. 分析化学者のための多変量解析入門, 8. 土壌分析, 9. サンプリング, 10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法。

本書はアマゾンオンデマンド出版サービスを利用して出版した書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので、ご注意ください。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。