

## 400 MHz-NMR 固体試料測定用マニュアル

- 注意**
- ・固体試料の測定は溶液試料の測定とは大きく勝手が異なるため、講習を受講していない者が本マニュアルを参照して単独で測定を行うことは厳禁である。
  - ・本マニュアルでは、汎用性の高い 4 mm の CP MAS プローブを使用した際の手順を記す。他のプローブを使用する際は、管理者から講習を受けること。
  - ・ケミカルシフト値を精密に調べたい場合は、標準試料による校正が必要である。必要な場合は管理者に相談すること。

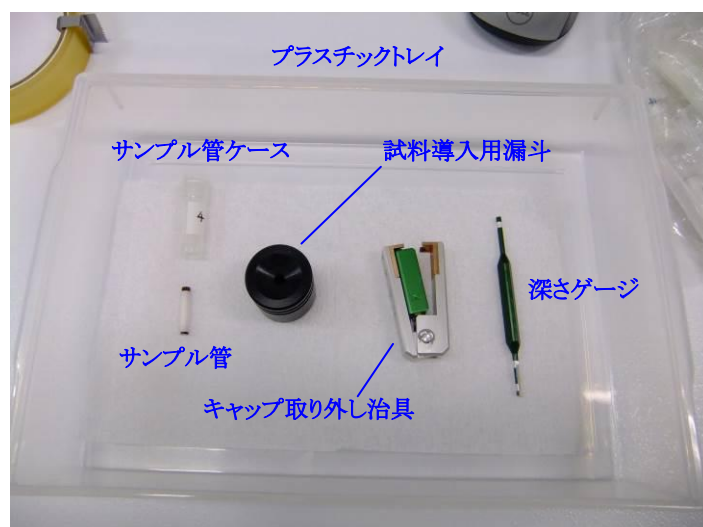
### はじめに

- 1) マグネットに掛かっている札とマグネット下部のプローブ部に、「**固体用プローブ**」と表示されていることを確認する。
  - ・溶液用プローブが装着されている場合、教職員にプローブの取り換えを依頼すること。
- 2) 使用記録簿に測定者氏名、使用開始時刻、使用するサンプル管の番号を記載する。

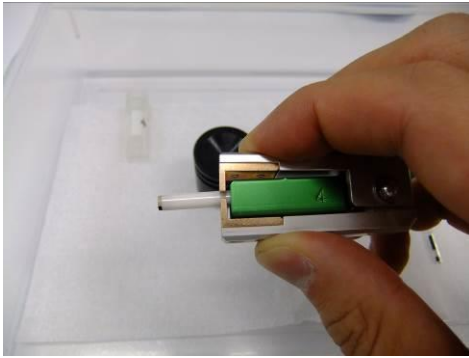


### 試料の準備

- 3) 試料を乳鉢で微細粉末化する。不定形のブロック状だったり、結晶の集まりだったりすると、回転時にバランスが取れず、回転不良の原因になる。十分細かければ処理は不要。
- 4) プラスチックのトレイ上に、ケースに入ったサンプル管と試料導入用の漏斗、キャップ取り外し用具、試料深さゲージ等を準備する。
- 5) プラスチックトレイ上で、ケースからサンプル管を取出し、用具を使ってキャップを取り外す。(次ページを参照)



**注意:キャップ類を紛失する恐れがあるので、必ずトレイ上で作業すること!**



①サンプル管を治具で軽く挟む



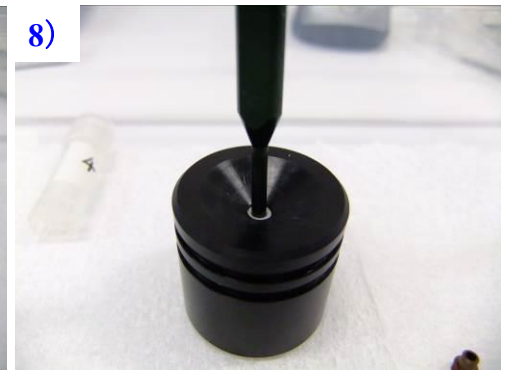
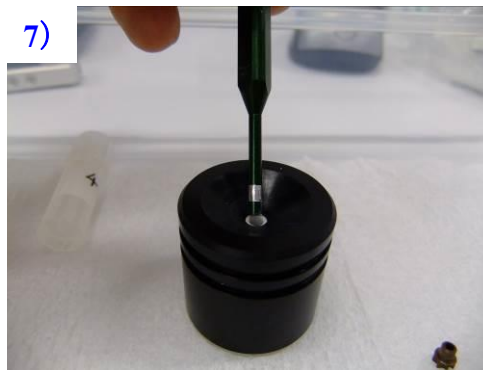
②治具を握りつつサンプル管を左側に動かすと、治具が羽とサンプル管の間にはまる



③サンプル管を軽くねじりつつ、羽を引き抜く(斜めに力を加えぬよう注意)

- 6) 試料導入用漏斗にサンプル管をセットし、試料を入れる。(以下、6~8 まで下図参照)
- 7) サンプル管内の試料を、サンプル深さゲージで軽く突き固める。
- 8) サンプルの導入量は、ゲージ下部の銀色部分が完全にサンプル内に隠れる高さとする。少なすぎると回転不良の原因になる場合があるので、適宜スペーサーを入れる。

**注意** ・試料は多過ぎるとふた(羽)がきちんとはまらないので、回転中に羽が外れる事故の元になる。



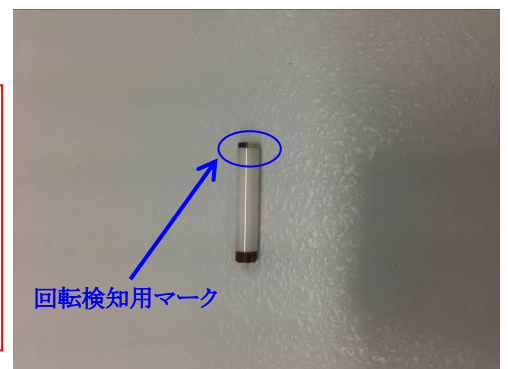
- 9) サンプル管にふた(羽)をねじ込む。しっかりねじ込まないと、回転時に脱落する。トレイ上でを行い、サンプル管、ふた等を紛失しないようにする。
- 10) サンプル管外側をキムワイプできれいにふき取る。

**注意** ・ふき取りの際にアルコール等の溶媒は極力使用しない。  
回転検知用マークが消える。

- 11) 回転検知用マークが消えていないか確認する。薄くなっている場合は、黒マジックで塗りなおす。下部キャップ(羽とは逆)上を約半周、黒く塗る。

**注意** ・回転検知が正常にできないと、MAS 回転時に暴走して試料管やプローブを破損する。

**注意** ・試料管は一組15万円と非常に高価である。試料管、スピニング用の羽等の小物を転がして紛失したり、雑に扱って破損したりしないように注意すること。羽の部分に傷がつくだけで回転不良を起こす！  
・落とすな、なくすな、傷つけるな！



回転検知用マーク

## 試料のプロープへの導入とMAS 回転

12) プロープ前面のRFケーブル(赤印、緑印の二本)を外す。続いて、プロープを下からしっかり押さえながら真鍮のネジを緩め、プロープを左に少しひねる。固定が外れたらプロープをゆっくりと降ろし、マグネット下で自立させる。

**注意** ・マグネット下部に潜るので、磁性体は身に着けないこと！腕時計、胸ポケット内のペン、髪留め等は特に注意。  
・プロープは比較的重量があるため、降ろす際に底面を打ち付けないように気を付ける。一人で支えることができない場合は、二人で作業すること。

13) プロープ上部のカバーを回転させ試料をプロープ内に挿入する。キャップ(羽)の部分を上にして入れる。

14) カバーを回して閉める。

**注意** ・カバーを開けっ放しにすると、高速回転した試料が飛び出す可能性があり非常に危険である。確実に閉めること。

15) MAS 回転コントロール用のパソコンを起動し、ログインする。  
ユーザー名:delta パスワード:delta

16) デスクトップ上の MASCONT アイコンをクリックする。(右図①)

17) マグネットの右側にある MAS コントローラーユニットの電源を入れる。(右下図②) **※15~17)の順を変えると起動しない！**

18) MASCONT ウィンドウ上で、Mode を Advanced にし(右図③)、Probe cooling をオンにしてから(右図④)、回転数を 5000 Hz にセットする。(右図⑤)

19) Auto ボタンを押す、試料を回転させる。(右図⑥)試料が異音なく回転し、MAS 回転数が安定して表示されることを確認する。5000 Hz 時で±5 Hz くらいのふらつきに納まるはずである。**異音**がしたり、**MAS 回転が安定しない場合は、速やかに回転を停止させ、管理者を呼ぶこと。**

20) 回転が安定することを確認後、Stop ボタンを押す。(右図⑦)

21) MAS 回転数が0になったら、プロープを SCM 内にセットする。

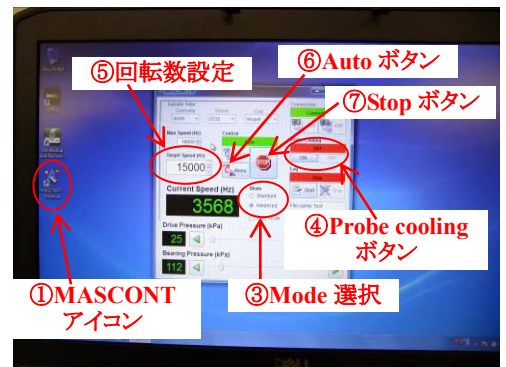
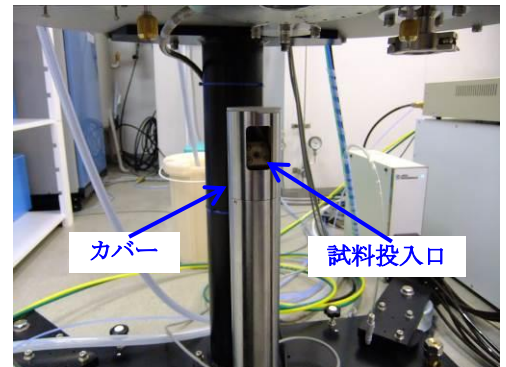
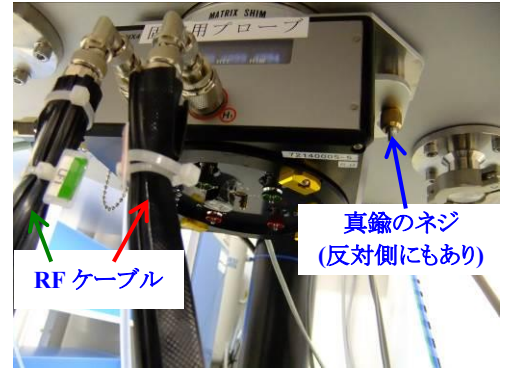
**注意** ・プロープ下面だけでなく、プロープ上部にも手を添えて、マグネットのボア内にプロープを挿入する。プロープ上部をマグネットの下部にぶつけぬように注意すること。

22) プロープを下からしっかり支えながら、真鍮のネジでプロープを固定する。

**注意** ・ネジを使ってプロープを持ち上げぬこと。真鍮のネジ、プロープを固定するアルミの金具共に削れやすい素材である。必ず手で下から支えながらネジを締める。

23) プロープ前面の RF ケーブル(赤印、緑印の二本)を接続する。

**注意** ・赤と緑のケーブルを間違えないようにする。



24) MAS 回転コントロール用のパソコンで、所定の回転数にセットする。4 mm プローブの最高回転数は 18 kHz である。所定の回転数で異音がなく、回転数が安定して表示されることを確認する。

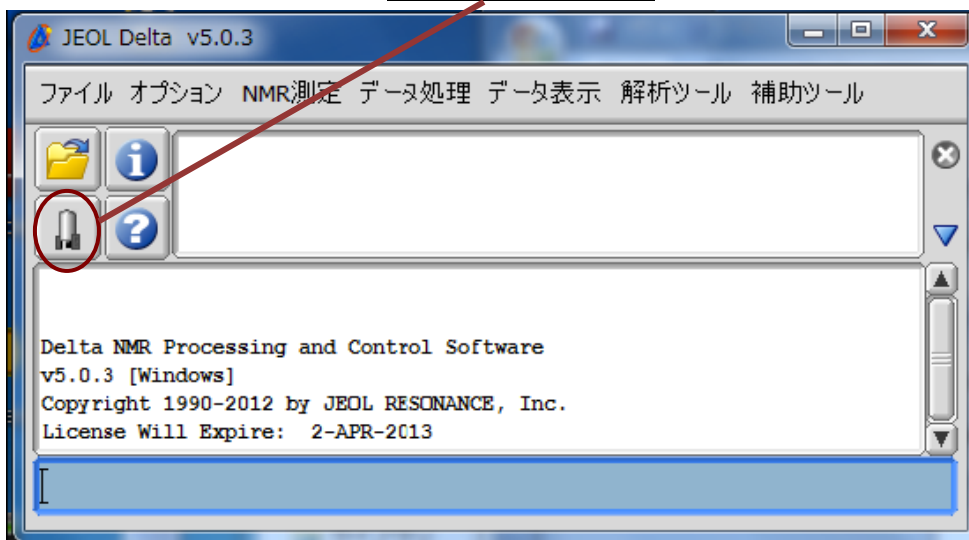
**注意** ・高速回転させるほど、回転数表示が安定しづらい。表示が安定しない時は、管理者に相談すること。

### ワークステーションの操作

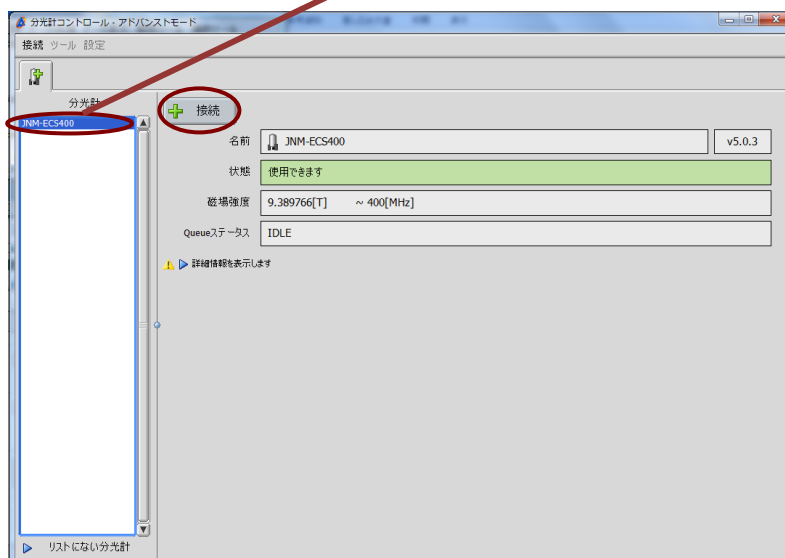
25) モニター電源を ON にし、Ctrl+Alt+Del を押すと Windows のログイン画面が表示される。以下のアカウント情報を入力する。ユーザー名 delta, パスワード delta

26) デスクトップ上の delta アイコンをダブルクリックする。

27) Delta コンソールウィンドウが開くので、マグネットのアイコンをクリックする。

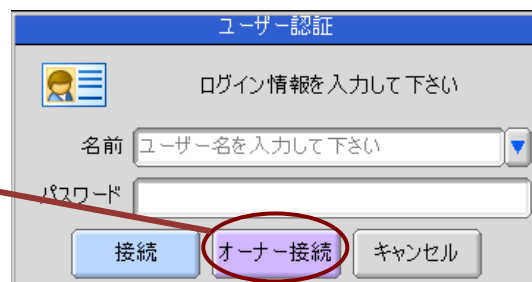


28) 分光計コントロールウィンドウに表示される JNM-ECS400II の項目をシングルクリックしたのち接続ボタンをクリック、もしくは JNM-ECS400II の項目をダブルクリックすると、ユーザー認証ウィンドウに切り替わる。

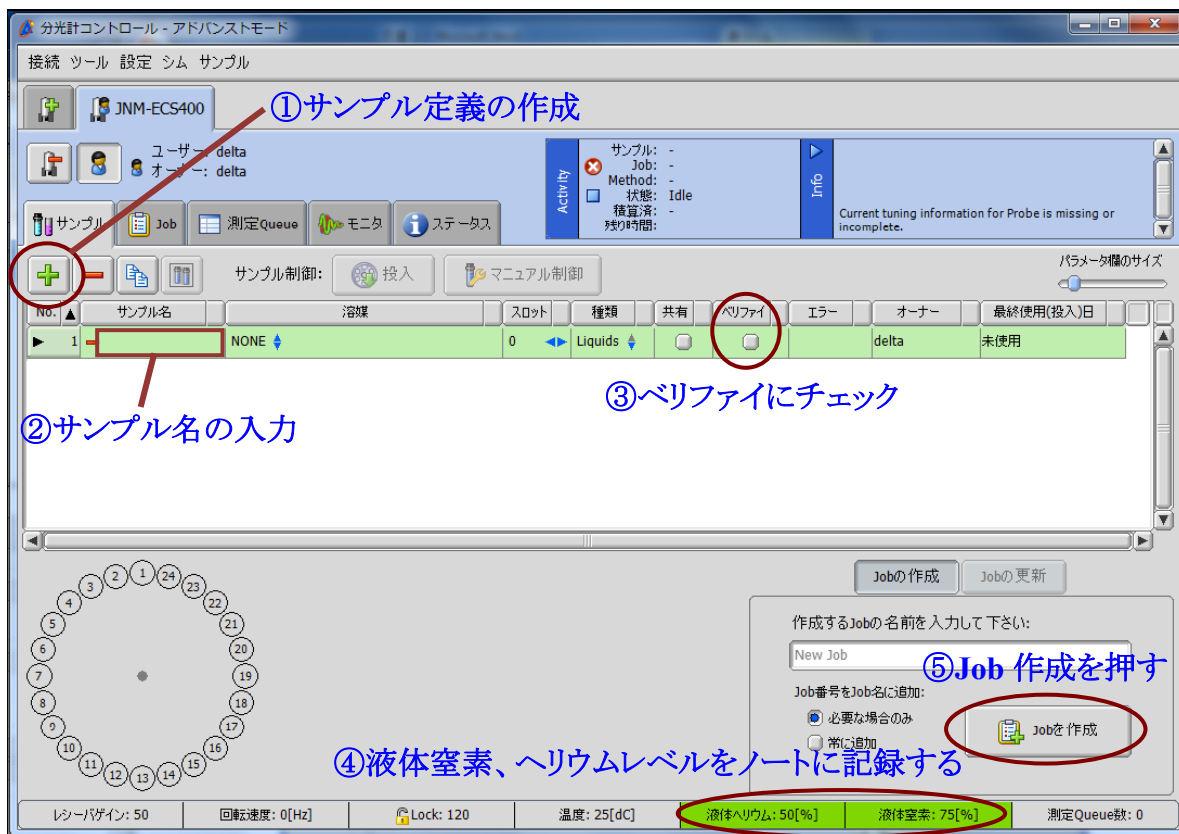


29) ユーザー認証ウィンドウに以下の名前とパスワードを入力し、オーナー接続を押す。

名前: delta, パスワード: delta

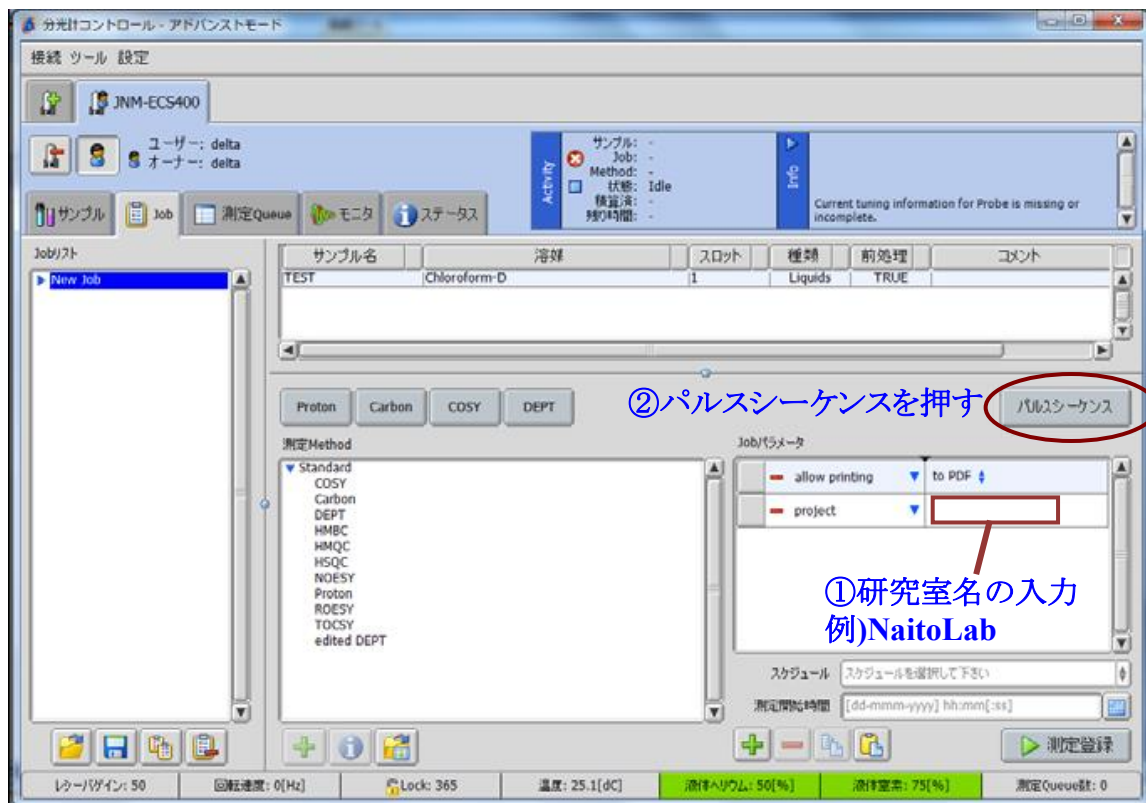


30) 分光計コントロールウィンドウが開くので、+ボタンを押してサンプル定義を作成する。サンプル定義にサンプル名を入力し、ベリファイにチェックを入れる(次頁の図参照)。液体窒素、液体ヘリウム残量をノートに記録する。最後に、Job 作成ボタンを押す。

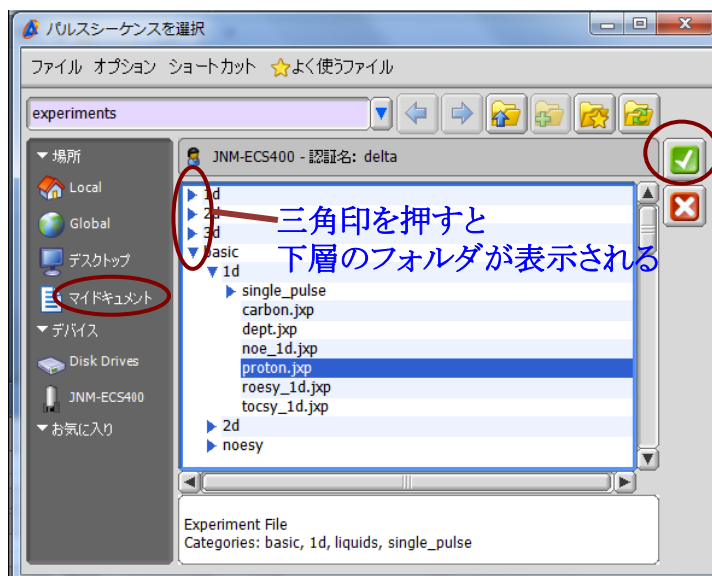


31) 画面が Job タブに切り替わったら、Project 欄に研究室名を入力してから、パルスシーケンスボタンを押す。

**注意** ・入力する研究室名は、研究室毎に統一すること。



- 32)  $^{13}\text{C}$  もしくは  $^{29}\text{Si}$  NMR を測定する場合、マイドキュメント/JEOL/Delta 5.0/experiments/solid/のフォルダに移動する。上記の核種について CP MAS 測定を行う場合は、 $^{29}\text{Si}$  は 6 kHz、 $^{13}\text{C}$  は 5~15 kHz の MAS 回転速度に対応したパルスシーケンスが用意されている。その他のパルスシーケンスについては、Global/Solids/の下にある。適切なパルスシーケンスを選択した後、緑色の✓ボタンを押す。適切なパルスシーケンスがわからない場合、もしくは測定したい各種のパルスシーケンスが見つからない場合は、管理者に相談して下さい。



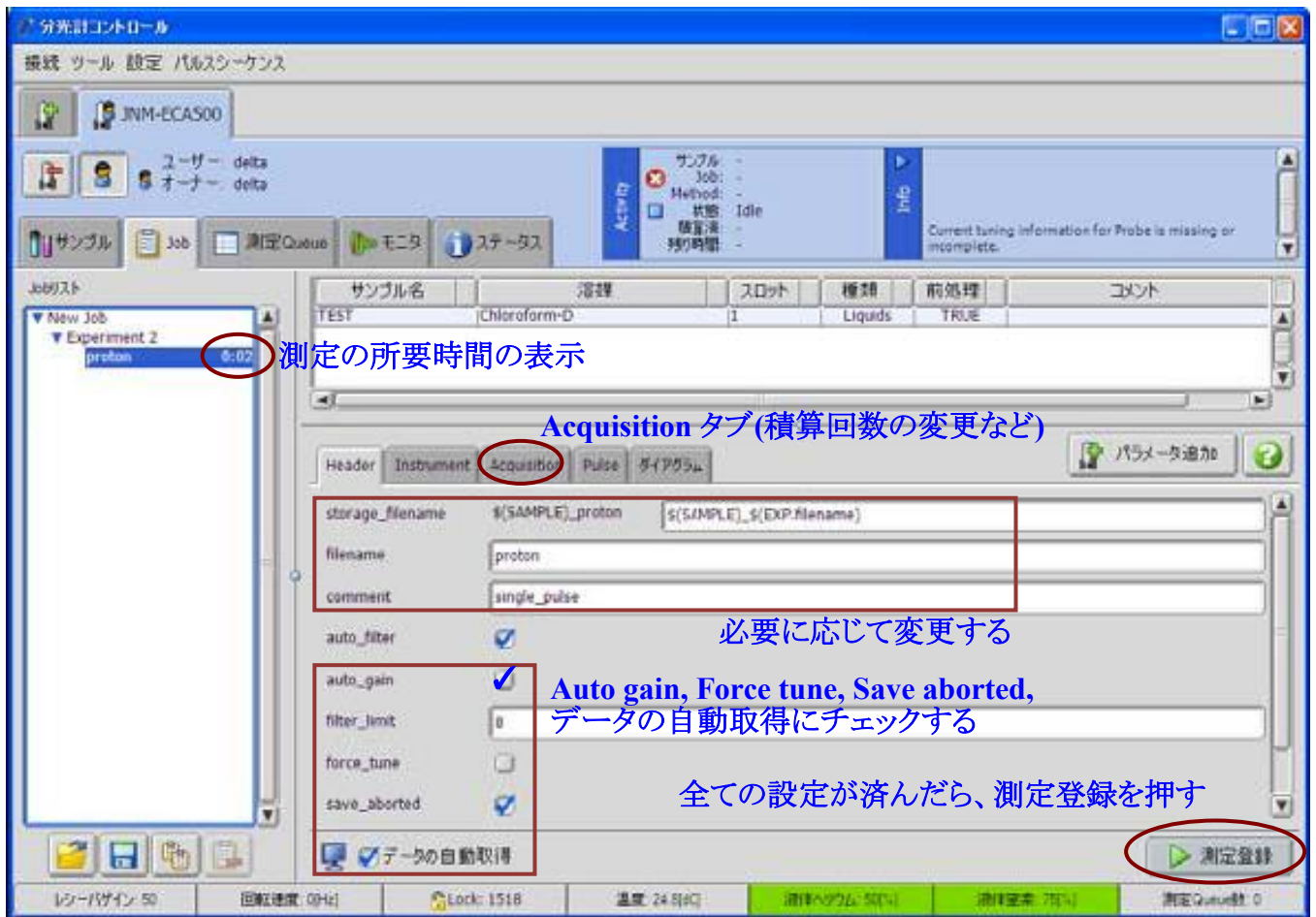
- 33) パルスシーケンス画面が表示されたら、各項目をチェックする。(次ページの図を参照)

### Header タブ

- **storage\_filename**: 保存データのファイル名。必要に応じて変更する。デフォルトの\$(SAMPLE)\_\$(EXPfilename)を入れておくと、サンプル定義時のサンプル名と filename 欄の入力内容を自動で取得する。例えば、サンプル名を ay131011-1、filename を proton とした場合、ay131011-1\_proton-1-1.jdf というファイルが生成する。
- **comment**: 必要に応じてコメントを入力する。
- **auto\_gain**: チェックを入れる。
- **force\_tune**: チェックを入れる。
- **Save\_aborted**: チェックを入れる。
- データの自動取得: チェックが入っていることを確認。

### Acquisition タブ

- **scans**: 所定の積算回数を入力する。



34) 全ての設定が済んだら、測定登録ボタンを押す。

35) 分光計コントロールウインドウの上段が黄色に変わり、“Please tune coil LF1”とメッセージが表示されるので、多角側(緑)からチューニングを行う。

36) 前回の測定者が自分とは違う核種を測定している場合、プローブ右側面の電源スイッチを入れる。チューニングのダイヤル値がプローブ前面に表示されるので、本マニュアルに付属のダイヤル値の一覧表を見ながら、測定核のダイヤル値付近に合わせる。必要であれば、スティックをプローブ下部から挿入する。

37) 多角側( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  等)のチューニングは、右上図の緑のつまみを交互に回して行う。反射波強度は、マグネット右下のコンソールに表示される。Tune つまみを回して反射波出力の最下限値を探したら、Match つまみを右に少し回してから再び Tune つまみで最下限値を探す。前回よりも最下限値が小さくなれば、さらに Match つまみを回す。前回よりも悪くなっていれば、Match つまみを左に回す、といった要領で、真の最下限値を探す。



**注意** ・「触るな危険」の大き目の黒色つまみを触らぬこと。間違っても回すとエアが吹き出し、MAS回転が急停止する。プローブ下面にあって、目視しづらいので十分に注意すること。

38) 他角側のチューニングが終わったら、ワークステーション上で Done のボタンを押す。真の最下限値を見つけるとチューニング終了であるが、最下限値を見つけきれないときは、コンソールのつまみを最大、倍率を 10 倍にした時に、バーグラフが左端の 1/4 に入っていれば問題ない。

※10~15 分経過すると、タイムアウトして測定を開始してしまう。その場合、測定をすぐに中止して再度チューニングを行うこと。

**注意** ・チューニングをおろそかにすると、プローブに入力される電圧が上昇し、プローブ、アンプ共に負荷がかかる。電圧上昇に伴って、FID にノイズが入る原因にもなる。

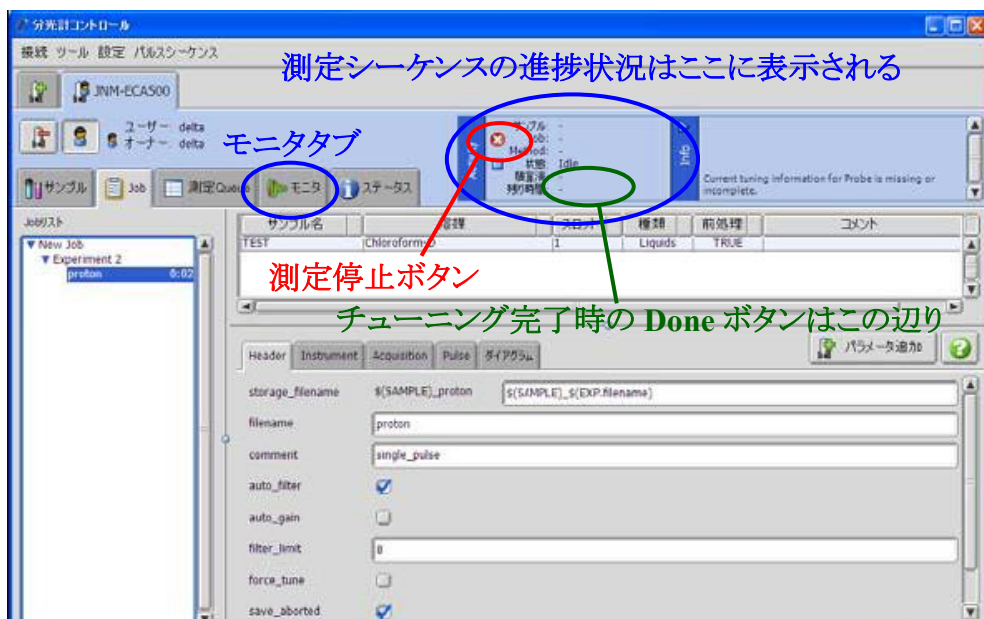
39) ワークステーション上で、“Please tune coil HF1”と表示されるので、プロトン側のチューニングを行う。プローブ下面の奥側にある赤いつまみを回すほかは、多角側と手順は同じ。

**注意** ・「触るな危険」のつまみに注意すること。プロトン側の調整時の方が誤って回しやすい。

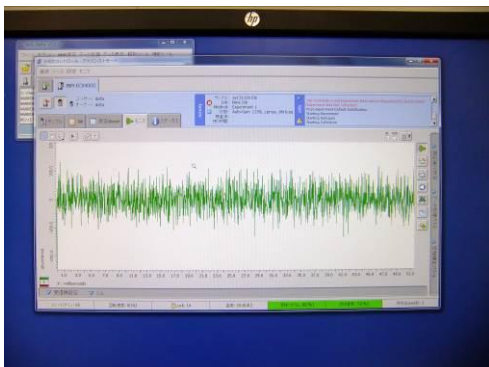
40) ワークステーション上で Done のボタンを押すと、レシーバー感度の調整(Auto gain)が始まる。

41) モニタタブを押し、画面上に表示される FID を観察する。FID 上にところどころ鋭い信号が表れているものは、放電の兆候である。このような FID が確認された場合、直ちに測定を止める(ページ下部参照)。チューニングを取り直すと改善することが多いが、チューニングを繰り返してもノイズが現れる場合は管理者に相談する。

**注意** ・モニタで確認せずにノイズを放置すると、プローブ、アンプの破損の原因になる！

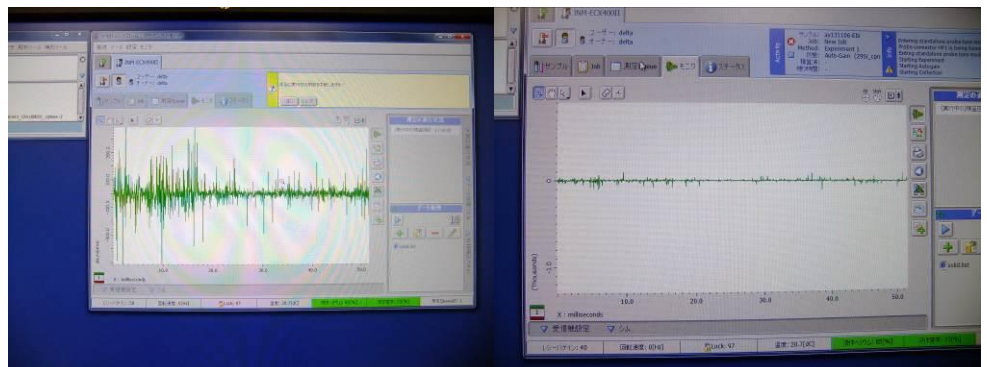


通常の FID の例



ランダムなノイズからなる FID  
=問題なし

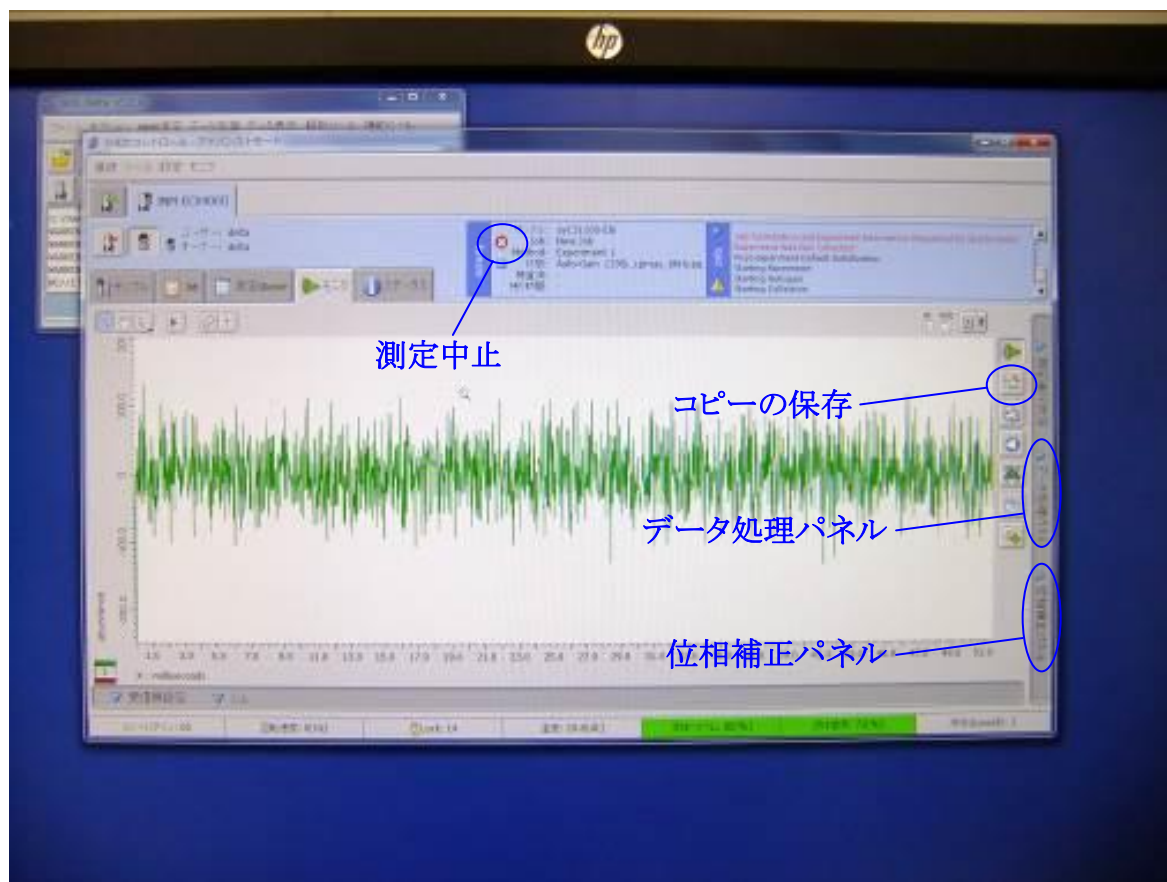
ダメな FID の例



鋭いノイズが乗った FID  
=すぐに測定を中止して、再度チューニングを行う



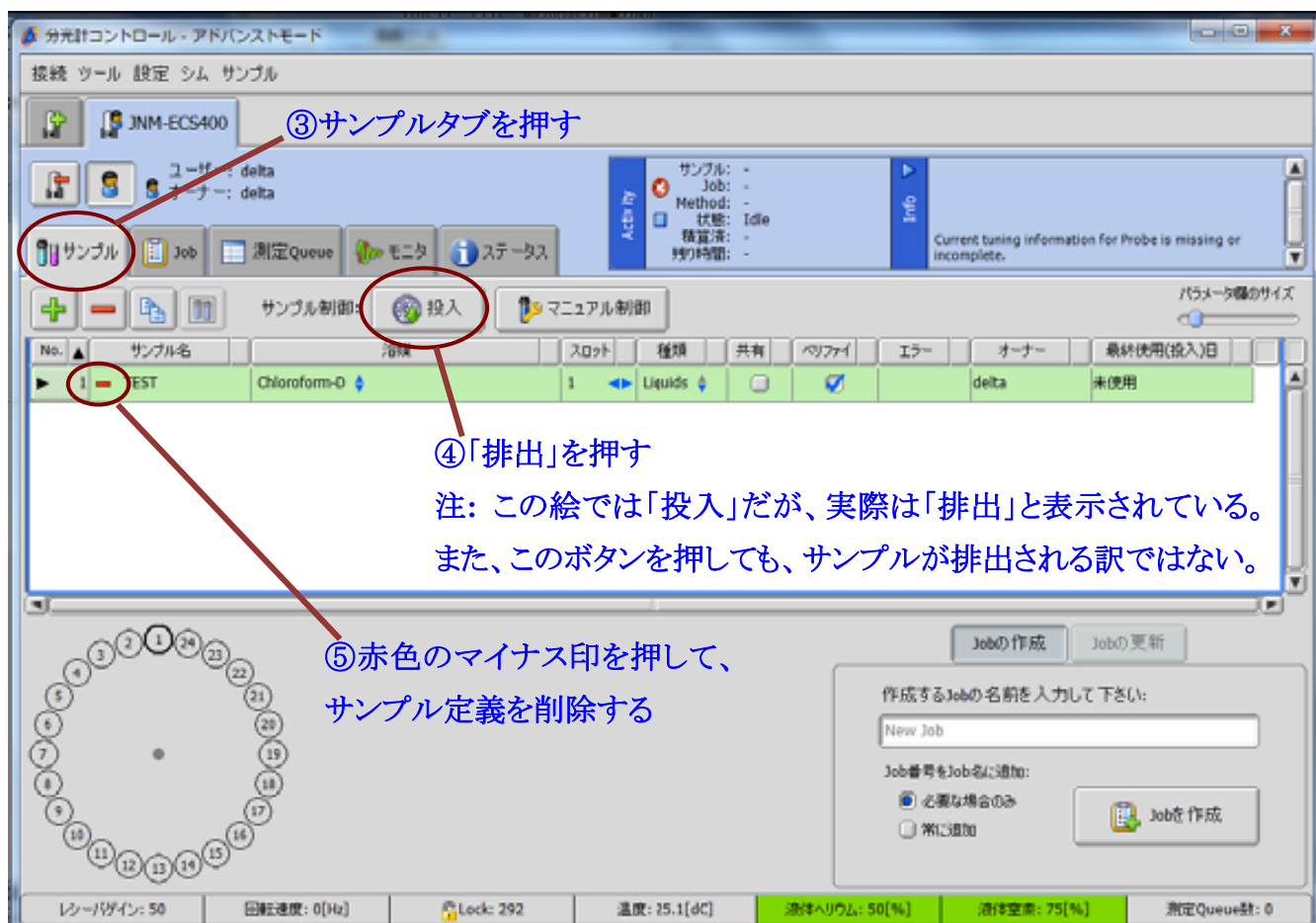
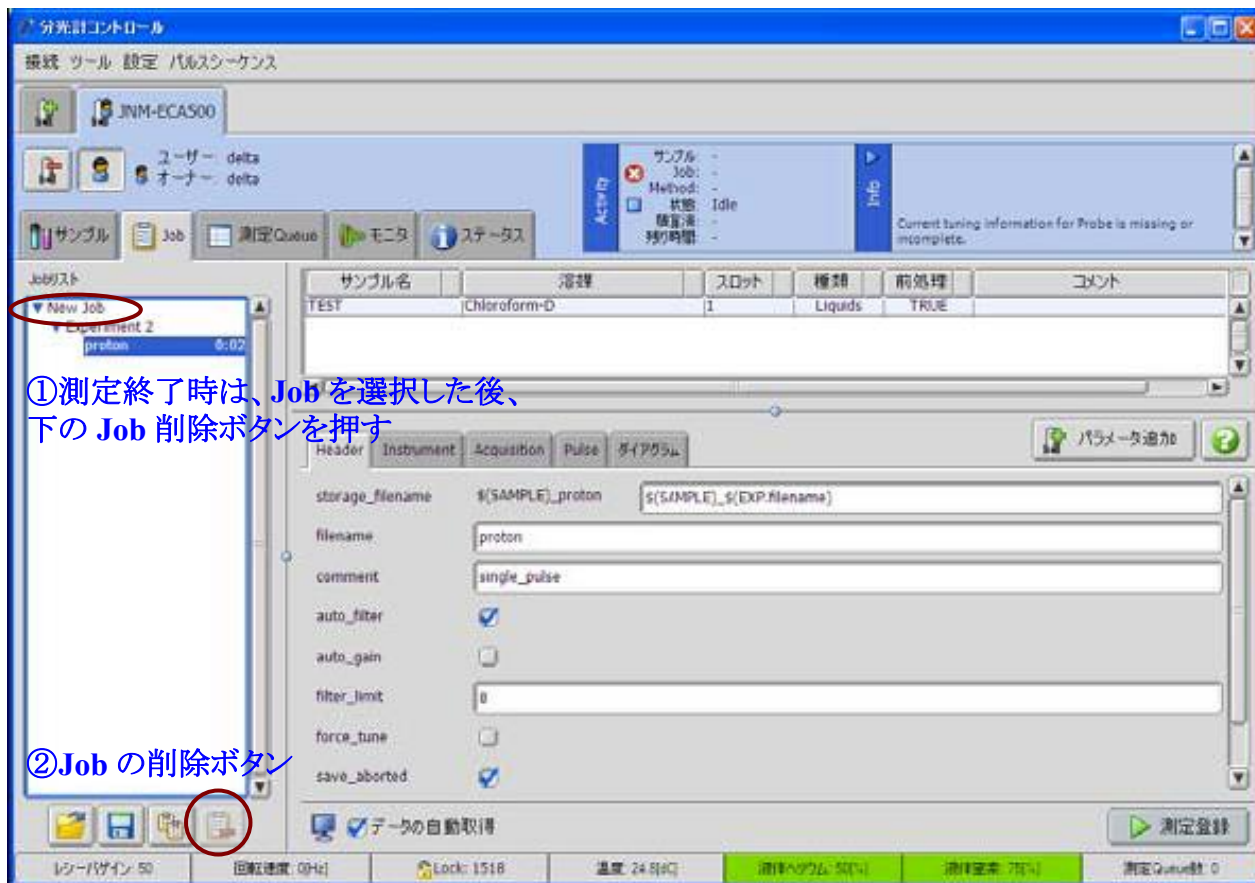
- 42) 無事に積算が始まれば、装置の前を離れても良い。不要であれば、ディスプレイの電源を切る。
- 43) 途中経過は随時、モニタで確認できる。データ処理パネルを開き、▶ボタンを押すとフーリエ変換される。さらに、位相補正パネルを開き、位相を補正する。
- 44) モニタタブで「コピーを保存」のボタンを押すと、途中経過を保存できる。



- 45) スペクトルが十分な S/N に達して測定を中止するときは、測定中止ボタンを押す。ただし、データは保存されないので、事前に 44) の操作を行ってデータを保存しておくこと。
- 46) Scans 欄で設定した回数の積算を行うと、測定は自動で終了しデータ処理用のウィンドウが表示される。FID データは自動で保存される。Delta でデータ処理を行わない場合は、データ処理用ウィンドウは閉じて構わない。
- ※Alice ver.5 もしくは ver.6 でなければ解析できません。
- 47) MAS 回転が正常に行われていることを確認する。MAS 回転が何らかの拍子に止まってしまっており、測定がうまく行えていない場合がある。測定終了時に MAS 回転の確認を行うことを強く勧める。
- 48) MASCONT ウィンドウで Stop のボタンを押し、MAS 回転を停止する。
- 49) MASCONT ウィンドウを閉じる。
- 50) MAS 回転コントロール用のパソコンをシャットダウンする。
- 51) MAS コントローラーユニットの電源を切る。

52) 下図を参照して、測定終了後の Job を削除する。(削除しないと、測定のたびに蓄積してしまう。)

53) サンプルタブを押して、試料の排出とサンプル定義の削除を行う。



54) 全てのウィンドウを閉じる。Are you sure you want to exit Delta?の表示が出たら OK を押す。

55) Windows をログアウトして、ディスプレイの電源を切る。

56) データの取り出しを、背後にあるデータ取出し用のパソコンで行う。

データ取出し用のパソコン(2 台とも使用可)に各研究室のユーザー名とパスワードでログインする。ログイン後、デスクトップ上の”ECX-400II”のアイコンをダブルクリックすると、測定用ワークステーション用の data フォルダの内容が表示される。各自の測定データを、USB メモリ等にコピーして持ち帰る。

※500, 600 MHz の NMR で使用していた FTP 転送ソフトは使用しない。

※Alice ver.5 もしくは ver.6 でなければ解析できません。現状、データ転送用端末では、Alice のバージョンが低いために解析ができません。Delta を使うか、各研究室に持ち帰って解析して下さい。

**注意** ・測定用のワークステーションに、直接 USB メモリを挿さないこと！ウイルス感染によるソフトウェアの破損はメーカーの保証対象外なので、高額のコストが発生する恐れがある。

### 試料の取出しと片づけ

57) プローブ前面の RF ケーブル(赤印、緑印の二本)を外す。続いて、プローブを下からしっかり押さえながら真鍮のネジを緩め、プローブを左に少しひねる。固定が外れたらプローブをゆっくりと降ろし、マグネット下で自立させる。

**注意** ・マグネット下部に潜るので、磁性体は身に着けないこと！腕時計、胸ポケット内のペン、髪留め等は特に注意。

・プローブは比較的重量があるため、降ろす際に底面を打ち付けないように気を付ける。一人で支えることができない場合は、二人で作業すること。

58) プローブ上部のカバーを回転させて、試料投入口を開く。

59) プローブを持ち上げてから、手前に傾けて、試料を取り出す。  
※ピンセット等を使ってつまみ出すこともできなくはないが、羽の部分が傷ついて回転不良を起こしやすくなる。プローブを傾けて取り出すのが、JEOL 推奨の方法である。

**注意** ・プローブを地面に置いたままで傾けると、RF ケーブルの接続部に荷重が掛かるため、必ずプローブ自体を少し持ち上げた状態で傾ける。

60) プローブ上部のカバーを回転させて、試料投入口を閉じる。

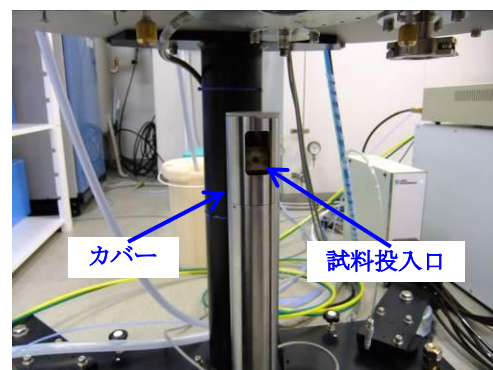
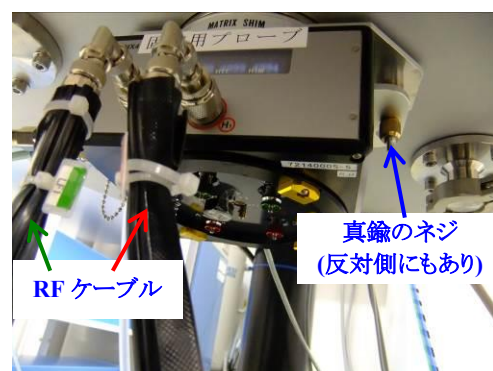
61) プローブを SCM 内にセットする。

**注意** ・プローブ下面だけでなく、プローブ上部にも手を添えて、マグネットのボア内にプローブを挿入する。プローブ上部をマグネットの下部にぶつけぬように注意すること。

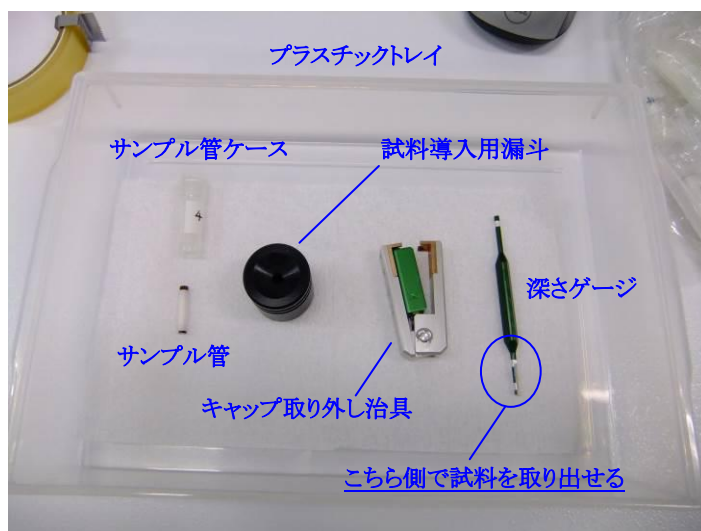
62) プローブを下からしっかり支えながら、真鍮のネジでプローブを固定する。

※RF ケーブルの接続は不要である。

**注意** ・ネジを使ってプローブを持ち上げぬこと。真鍮のネジ、プローブを固定するアルミの金具共に削れやすい素材である。必ず手で下から支えながらネジを締める。



- 63) 1 ページ目 5)の手順に従い、サンプル管からキャップを取り外す。
- 64) サンプル管から試料を取り出す。ニードル上のものを使用しても良いし、深さゲージの反対側(銀色の印が二個ついている方)をサンプル管に挿入し、下に葉包紙を引いた状態で、サンプル管を傾けつつ深さゲージを回転させると、深さゲージの先端がドリルの羽のようになっており、遠心力により固く締まった試料も取り出すことができる。



- 65) 使用した器具類を清掃する。キムワイブ、ベビー綿棒等を使うとよい。必要に応じて、サンプル管を超音波洗浄する。回転検出用のマークが消えた場合は、市販の黒マジックで塗りなおしておく。

### 最後に

- 66) 使用記録簿に、測定終了時刻と使用したサンプル管の番号、各研究室の累計使用時間を記録する。

付録： 4 mm CPMAS プロブチューニング表

#### NM-03900HXM4 Probe Characteristics (Ser.No. NM 7214000050005)

Range	MINIMUM	MAXIMUM
L1T	0740	6000
L1M	0560	6000
H1T	4860	6000
H1M	4860	6000

Isotope MHz	<sup>31</sup> P	<sup>7</sup> Li	<sup>11</sup> B	<sup>23</sup> Na	<sup>27</sup> Al	<sup>13</sup> C	<sup>79</sup> Br	<sup>207</sup> Pb	<sup>29</sup> Si	<sup>6</sup> Li	<sup>15</sup> N	<sup>13</sup> C
Stick	X	X	X	--	-	-	-	-	-	A	B	-
L1T. Dial	2690	2955	4955	2560	2655	2910	2940	4795	5545	4010	5815	2905
L1M. Dial	2395	2315	1985	2670	2620	2535	2525	2205	2145	4535	3615	2540
HF Tuning	OK	OK	OK	OK	OK	404.2MHz ~ 374.4MHz	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Isotope MHz	<sup>1</sup> H 399.78											<sup>19</sup> F 376.17
H1T Dial	5000	5000	4985	5010	5010	5005	5005	4995	4980	4995	4995	5780
H1M Dial	5010	5010	5005	5010	5010	5005	5005	5010	5015	5010	5010	5190