

2020年4月21日

NMR 試料管および試料調製に関する注意事項

国立大学法人横浜国立大学
研究推進機構 機器分析評価センター
NMR 担当： 石原 晋次

【調整前の注意】

- 溶液の試料管には ^1H 共鳴周波数に応じたグレードがあります。不適切なグレードの試料管を用いると、シム調整がしにくくなることがあります。メーカーによっても特質の差がありますので、不明な点があれば管理者にご相談ください。センターでは Wilmad-LabGrass 製を用いて分解能調整を行っています。
- 先端が割れた試料管は、脆くなっていますので使用しないことをおすすめします。キャップに傷が付いてシールが悪くなる他、プラくずが溶液に混入して分解能調整に影響することなどもあります。どうしても使用したい場合は、ガラス切りでカットしたり、バーナーであぶったりして、補修を行ってください。
- 溶媒は**重水素化溶媒**を使うことが多いので、適切なものをご用意ください。重水素化溶媒は普通の溶媒よりも高価です。試料が十分に溶解することが必要ですので、溶解度テストを事前に行うことをお勧めします。

【調製中の注意】

- 溶液は試料管の底から 4~5cm の高さになるように調製してください。液量としては 0.6mL 程度となります。
- 1D の ^1H NMR 測定であれば、1mM 前後の濃度でも測定できます (10mM 程度あった方が測定しやすい)。一方、 ^{13}C NMR 測定などの感度を必要とする測定は、なるべく濃い濃度でサンプリングしてください。ただし、ポリマーなどの極端に粘性が増大することがある試料は、測定に影響が出ないように濃度調整にご注意ください (10wt% くらいが限度)。
- 試料管に粉末試料を直接入れて調製する場合は、濃度ムラができないようによく混ぜてください。細い管なので対流が起こりにくく、放置しただけではほとんど混ざりません。不均一な状態ですとシグナルが分裂したり、シム調整ができなかったりします。
- 試料は溶媒に完全に溶解させてください。溶けない試料は、加熱して溶解させることも検討してください。試料をいくら入れたとしても溶けなければ検出されず、結晶があることで再結晶化が促進されますので、結果的に液中濃度が下がります。分解能も低下しますので、必要以上に試料を入れると逆効果となります！
- 沈殿が残っている試料や、糸くずなどが混入している試料は、測定中に舞い上がった結

晶粒子が磁場を不均一にして分解能の低下を伴うため、分解能調整が困難になることがあります。その場合は、ろ紙、脱脂綿またはメンブランフィルターなどでろ過して試料としてください。飽和溶液は、再結晶化にも注意してください。

- 水溶液で調製する場合は、気泡が入らないようにしてください。気泡が入った場合は、ボルテックスミキサーなどで攪拌すると消えることがあります（試料管を折らないように注意して作業すること！）。脱気してもよいですが、緩和時間が長くなるので注意してください。
- DMSO 溶媒などは凍結に注意してください。また、低温の温度可変測定を使用する場合も、凍結にご注意ください（DMSO は大丈夫ですが、水溶液は高確率でサンプル管が破損します）。
- キャップが抜けやすい素材（テフロンなど）の場合は、パラフィルムを巻いてください。溶媒でパラフィルムが溶けることがあるので、逆さまで持ち歩かないことをおすすめします。回転のバランスが崩れるので、パラフィルムの巻きすぎにはご注意ください。パラフィルムは温度に弱いので、温度可変測定にはあまり使えません。

【測定中の注意】

- 混合溶媒を用いる場合は、重水素ロックがかかりやすい溶媒でロックをかけます。ロックパラメータを調整することもありますので、詳しくは管理者に相談してください。
- 重水素化溶媒を使用しないで測定したい場合は、管理者にご相談ください（いくつかの方法があります）。
- D₂O や CD₃OD などのプロトン性極性溶媒は、試料の OH 基などが重水素に容易に交換します。CD₃OD の場合は、残存する水にも交換します。したがって、それらのシグナルは平均化されて検出されますので、特別な条件でなければ見えないものと考えてください。意図的に検出したい場合は、軽溶媒を 90%～95%程度の濃度になるように混ぜることがあります。
- シゲミチューブ（底上げチューブ）、3mm 管、テフロン管などを使用する場合は、専用のシムファイル作成が必要なことがあります。詳しくは管理者にご相談ください。

【測定後の注意】

- 試料管は、丁寧に洗浄してください。試料を放置すると落ちにくくなりますので、使用后すぐに仮洗浄することをおすすめします（後でまとめて本洗浄をする）。洗浄方法は、ブラシや脱脂綿でこする方法、超音波洗浄、浸け置き、専用の洗浄管（吸引式）を使う方法などがあります。使用する洗浄溶媒も試料に合わせて検討してください。
- 洗浄後はよく乾燥させますが、数 100°C以上の乾燥機に入れると耐熱ガラスでもわずかに変形することがあるため、室温～溶媒の沸点程度で適度に乾燥させてください（当然ですが、有機溶剤は引火事故にも注意してください！）。急ぐときは、エアコンプレッ

サーや窒素ガスで乾燥させる場合もあります（ドライヤーは埃が入るのでお薦めしません）。

- 乾燥後は、埃の入らない場所に入れるか、またはキャップをして保管してください。静電気を避けるため、導電性の容器に入れると良い場合があります。デシケーターに入れる場合もありますが、試薬を保管しているデシケーターでは逆に汚染される可能性があるため、あまりお薦めしません。