

核磁気共鳴装置 NMR (TOPSPIN) 操作手順書

C TOPSPIN 1.3 測定

横浜国立大学機器分析評価センター

| | | |
|---------|--------------|--|
| 作成日 | 2014年 9月 12日 | |
| 手順書 No. | NMR-C-4 | |
| 作成 | 承認 | |
| | | |

目次

③ TOPSPIN 1.3 基本操作 1

| | |
|------------------|-----|
| C TOPSPIN 1.3 測定 | C-1 |
|------------------|-----|

—別冊—

① ICON-NMR 基本操作 (DRX)

| | |
|----------------------------|-----|
| A ICON-NMR 測定 (オートサンプラーなし) | A-1 |
|----------------------------|-----|

② ICON-NMR 基本操作 (AV600)

| | |
|----------------------------|-----|
| B ICON-NMR 測定 (オートサンプラーあり) | B-1 |
|----------------------------|-----|

③ TOPSPIN 1.3 基本操作 1

| | |
|------------------|-----|
| C TOPSPIN 1.3 測定 | C-1 |
|------------------|-----|

④ TOPSPIN 1.3 基本操作 2

| | |
|------------------|-----|
| D TOPSPIN 1.3 処理 | D-1 |
|------------------|-----|

⑤ TOPSPIN 測定法一覧

| | |
|-----------------|-----|
| E TOPSPIN 測定法一覧 | E-1 |
|-----------------|-----|

⑥ TOPSPIN 2.1 基本操作 1

| | |
|------------------|-----|
| F TOPSPIN 2.1 測定 | F-1 |
|------------------|-----|

⑦ TOPSPIN 2.1 基本操作 2

| | |
|------------------|-----|
| G TOPSPIN 2.1 処理 | G-1 |
|------------------|-----|

⑧ ALICE の使い方

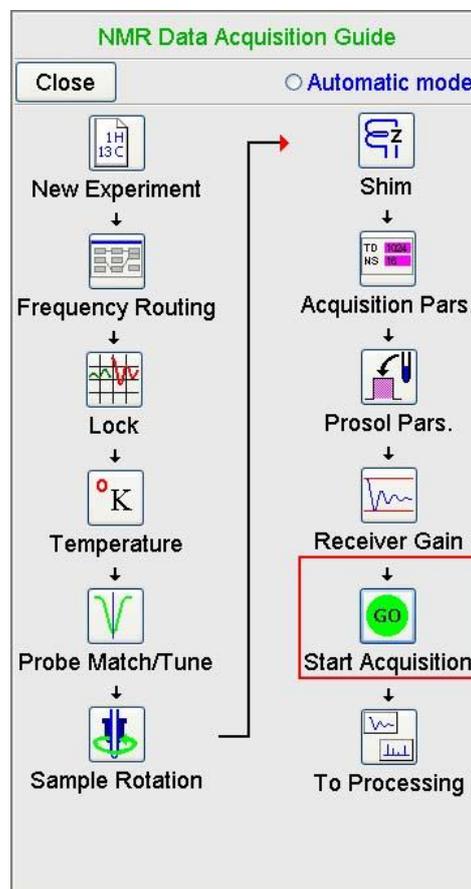
| | |
|---------------------|-----|
| J ALICE を利用したデータの処理 | J-1 |
|---------------------|-----|

C TOPSPIN 測定

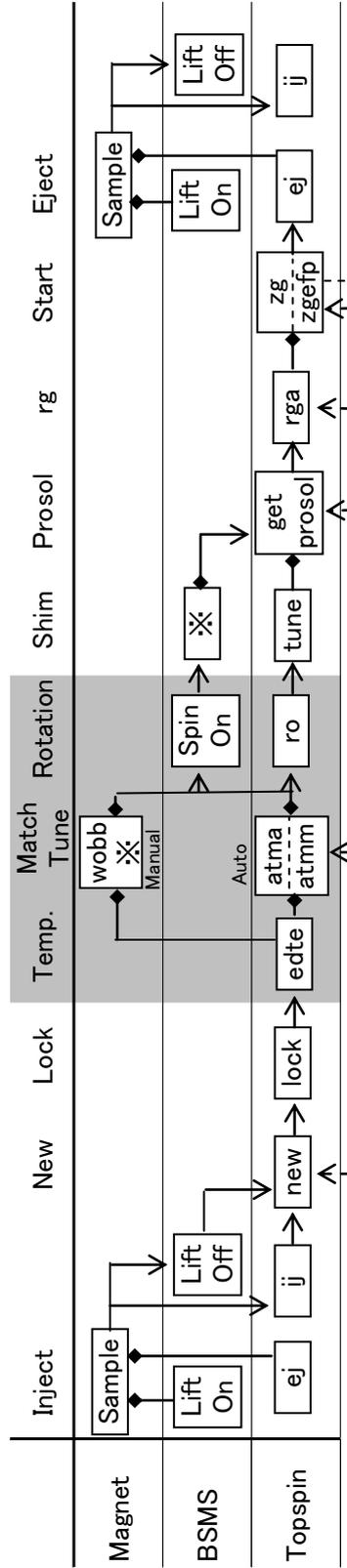
【操作手順】

※ 一段下げて記載しているものは
必須でないもの

| | |
|---------|--------------------------------------|
| C-1 | TOPSPIN 起動 |
| C-2~5 | サンプル装填 |
| C-6 | <u>Data Acquisition Guide</u> |
| C-7 | <u>New Experiment</u> |
| C-8 | “rpar” |
| C-9 | “solvent” |
| C-10~11 | <u>Lock</u> |
| (C-12 | “rsh”) |
| (C-13 | <u>Temperature</u>) |
| (C-14 | <u>[A]</u> <u>Probe Match/Tune</u>) |
| (C-15 | <u>Sample Rotation</u>) |
| C-16 | <u>Shim</u> |
| C-17 | <u>Prosol Pars.</u> |
| C-18 | <u>Acquisition Pars.</u> |
| C-19 | <u>[A]</u> <u>Receiver Gain</u> |
| C-20 | <u>Start Acquisition</u> |
| C-21~22 | サンプル取出し～終了 |
| C-23 | <u>To Processing</u> |



- コマンド入力する場合は、コマンドラインにカーソルを表示する必要がある
(Esc キーでコマンドラインにカーソルが移動する)。
- 同一サンプルに対して複数の測定を行なう場合は、C10~C16 を省略することもできる。
- [A]と書いているものは、Automatic mode によってワンクリックで対応できる。
- DRX500 の BBO プローブで C-14~C-20 を自動化する場合は、“aa”コマンドでもよい。



同一試料で複数の測定を行なう場合

省略可の作業
 順次実行
 マニュアル参照

◆ 完了するまで待つ
 ◆ 完了後に次へ

本書で用いる用語、規則

メニュー … メニューバーの項目から実行する。

“ ” … コマンドラインからコマンドを実行する。

[Guide] … Acquisition Guide / Processing Guide のボタンを押す。

[BSMS] … BSMS ユニットで作業する。

[Magnet] … 超伝導マグネットで作業する。

BSMS ユニット

DRX300 と DRX500 では若干配置が違う



「****」で区切った項目は、特定の条件で行う作業を示す。

【注意】 TOPSPIN のコンソールウィンドウ（下図）は、閉じてはならない。

```
TOPSPIN 1.3
CPR : Path to exp : "C:/Bruker/TOPSPIN/exp"
CPR : Path to conf : "C:/Bruker/TOPSPIN/conf"
CPR : waiting for FLEXlm license
CPR : No license FEATURE line TOPSPIN1
      found in file "C:\flexlm\Bruker\licenses\license.dat;c:/flexlm/Bruker/lice
      nses/license.dat".
      Please order a TOPSPIN1 license
      according to the TOPSPIN Installation Guide.
      The FLEXlm host ID of this machine is 001a4b3a8272
      If your workstation controls the spectrometer,
```

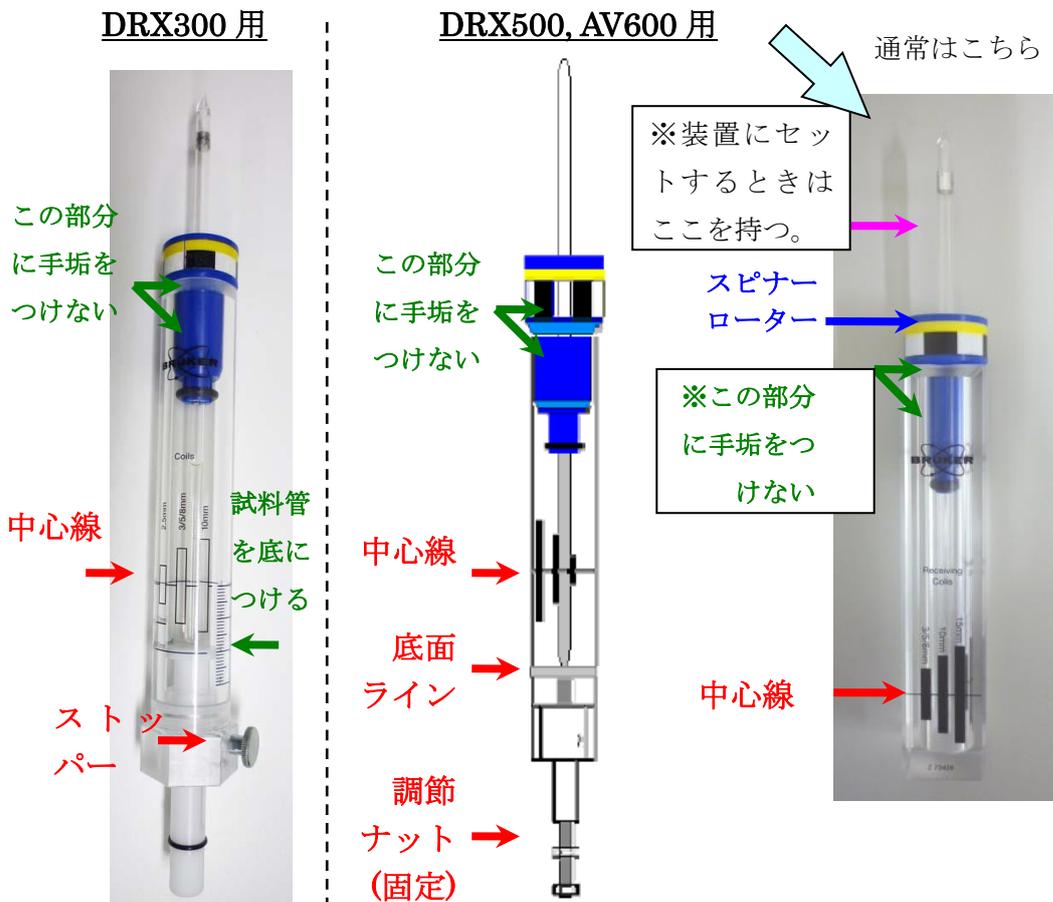
C-1 [起動中なら省略] TOPSPIN を立ち上げる。



- ※ TOPSPIN は複数個立ち上げないようにする。
- ※ XWIN-NMR が起動した状態で TOPSPIN を起動すると、測定の際に不具合が生じることがある。DRX300 では、必ず **XWIN-NMR を終了した状態で起動すること。**



C-2 [Magnet] 下図にしたがってスピナーローターに試料管をセットする。



↓

- ※ 温度可変測定をしない場合は、青いスピナーを使う。
- ※ スピナーに差し込む前に、試料管の汚れをキムワイプで拭き取る（キムワイプの使いすぎ注意！）
- ※ ゲージのタイプによって取扱が異なる。¹⁾
- ※ 調節ナットやストッパーは不必要に動かさない。
(厳重注意) 位置が変わっていると装置を破損する恐れがある。

C-3 [Magnet] サンプル装填口（右図）の蓋を外す。

↓

C-4 [BSMS] **①LIFT ON/OFF** ボタンを押す。

↓

- ※ ボタンを押してから数十秒以内に蓋を外してもよい。
- ※ 蓋を外し忘れると BSMS ユニットにエラーが出る (STDBY で戻る)。



C-5 [Magnet] 試料管ゲージを外し、ローターを装填口に乗せる。

↓

- ※ エアーが出ていることを確認してから乗せること。

C-6 [BSMS] **①LIFT ON/OFF** ボタンを押す。

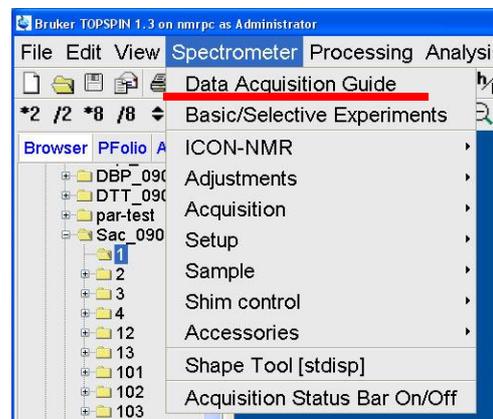
↓

- ※ ランプが消え、エアアーが止まる。
- ※ 装填音に異常がないことを確認する。

C-7 メニューの Spectrometer - Data Acquisition Guide を開く。

↓

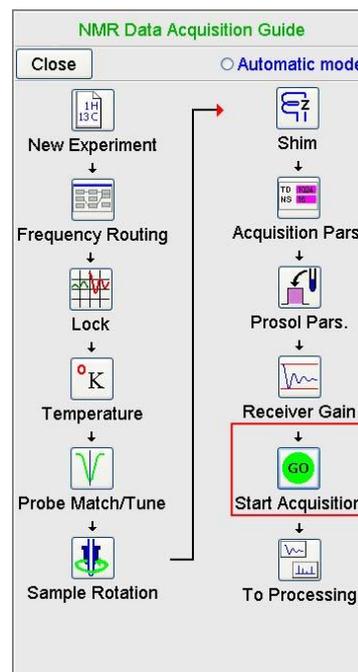
- ※ メニューバーにある **AcquGuide** ボタンでも開ける。
- ※ コマンドラインで作業する場合



¹ DRX300 は中心から 17 mm、DRX500 は中心から 20 mm でシム調整している。試料によっては変更することもあるが、ボトムライン以下には絶対にしないこと。

合は、この手順を省略してよい。

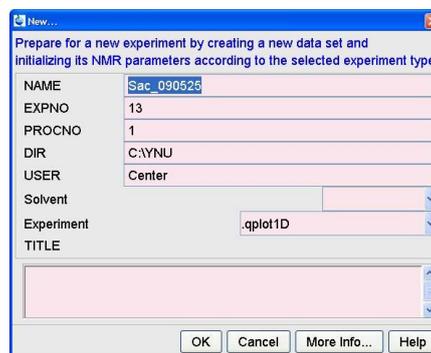
- ※ 以下の説明は **Automatic mode のチェックを外した状態とする**。チェックを入れるとボタンを押した際に、自動化された操作が選ばれる。適宜使い分けるとよい。
- ※ コマンドのヒントは、開いた小ウィンドウのタイトルや、アイコンにカーソルを合わせたときのポップアップで確認できる。また、メニューに [] で記載されているものがコマンド名である。



C-8 [Guide] **New Experiment** ボタンを押してウィンドウを開き、下記入力後に **OK** とする。



- NAME = 実験のファイル名
- EXPNO = 実験番号 1~
- PROCNO = 処理番号 1~
- DIR = 保存場所 (C:¥YNU)
- USER = 研究室フォルダ名
- Solvent = 溶媒 (未入力でも可)
- Experiment = 測定法 (後で入力でも可)
- TITLE = タイトルコメント (任意)



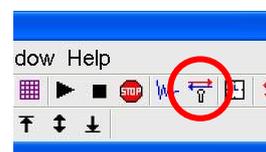
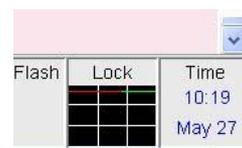
↓

- ※ “**edc**”または“**new**”、**Ctrl+n** キーでも可。
- ※ 二次元 NMR など扱う場合、同じ試料は同じファイル名 (NAME) にすると作業がしやすい。
- ※ **NAME, DIR, USER** には、以下の記号を使用すると測定ができない。
¥ / : ; . * ? “ < > |
- ※ **Experiment** は、一次元 1H 測定の場合 A.1h、13C 測定の場合 A.13c が利用できる。詳しくは応用測定を参照。
- ※ この作業を行う前に予めデータを開いておくと、そのデータと同じ内容がコピーされる。

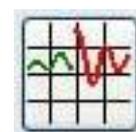
C-12 "lockdisp" Lock ウィンドウを開く。



- ※ 既にかいている場合は必要ない。
- ※ ステータスバー (下図右) をダブルクリックしてもよい。
- ※ 右図アイコンをクリックしてもよい。



C-13 [Guide] **Lock** ボタンを押してウィンドウを開き、溶媒を選択する。



- ※ 以降の操作の一部は、同一サンプルで異なる測定法を利用する場合、既に実施したものは省略できる。
- ※ "lock" コマンドでもよい。
- ※ **Lock** を行った直後は、完了するまで BSMS ユニットの操作を受け付けない。

| Solvent | Description |
|-----------|--------------------------------|
| Acetic | acetic acid-d4 |
| Acetone | acetone-d6 |
| C6D6 | benzene-d6 |
| CD2Cl2 | methylenechloride-d2 |
| CD3CN | acetonitrile-d3 |
| CD3CN_SPE | LC-SPE Solvent (Acetonitrile) |
| CDCl3 | chloroform-d |
| CH3CN+D2O | HPLC Solvent (Acetonitril/D2O) |
| CH3OH+D2O | HPLC Solvent (Methanol/D2O) |
| D2O | deuteriumoxide |
| DEE | diethylether-d10 |
| Dioxane | dioxane-d8 |
| DME | dimethylether-d6 |
| DMF | dimethylformamide-d7 |
| DMSO | dimethylsulfoxide-d6 |
| EtOD | ethanol-d6 |
| H2O+D2O | 90%H2O and 10%D2O |
| MeOD | methanol-d4 |
| Pyr | pyridine-d5 |
| THF | tetrahydrofurane-d8 |
| Tol | toluene-d8 |

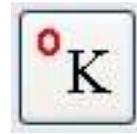
*******(補足)*******

C-14 "rsh" Lock がかからない場合や分解能が極端に悪い場合は、BSMS ユニットの Lock を外し、rsh コマンドを実行してシムファイルを読み直す。



- ※ 頭文字にプローブ名 (txi, bbo, qnp, bbi) が入っているファイルのうち、現在使用しているプローブと同じものを選ぶ。また、通常は最も新しいもの (一番上にあるもの) を選ぶ。
- ※ 標準プローブの場合、ツールバーにある **rsh QNP** (DRX300) または **rsh BBO** (DRX500) ボタンでも上記と同じ機能。
- ※ DRX300 標準プローブは QNP、DRX500 標準プローブは BBO。

C-15 [Guide] 温度コントロールが必要な場合は、**Temperature** ボタンを押して Edte ウィンドウを開く。



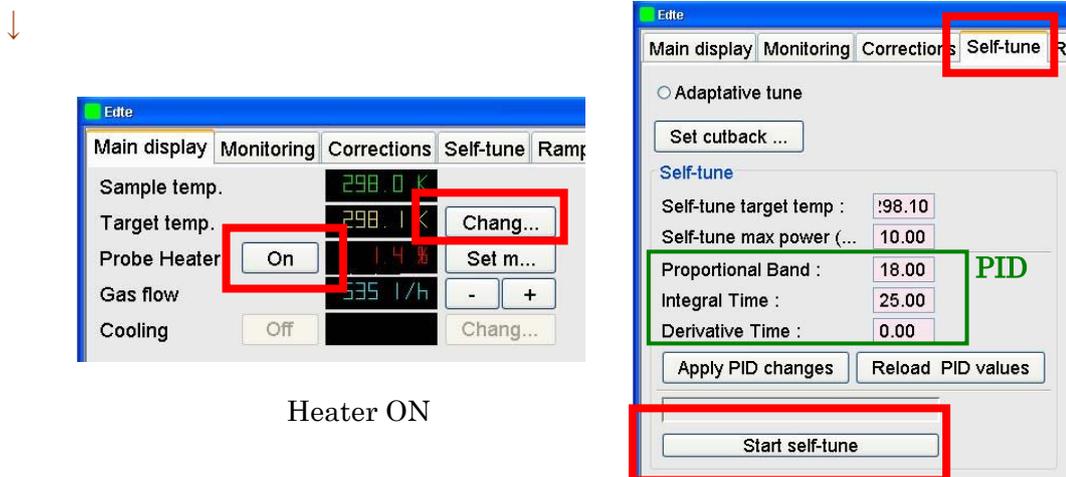
Set max ボタンを押して適切なヒーター上限値の数値を入力する。適切な値は温度によって異なるため、不明な点は管理者に相談する。
また、Change ボタンを押して温度(K)設定し、Probe Heater を On 状態（右図）にする。

DRX500 は、マグネットに接続されているクーリングエアのバルブを開ける。

【温度設定値が安定しない場合】

温度安定後、Self-tune タブを開き、Start self-tune を押し、数分待つ。
（その間、別の作業をしてよい）

PID が適切な値に設定されるので、必要に応じて保存しておく。温度、Set max、Gas flow などが全て一致していれば同じ設定値を入力して Apply PID changes を実行すれば使用できる。設定値を元に戻すときも便利である。



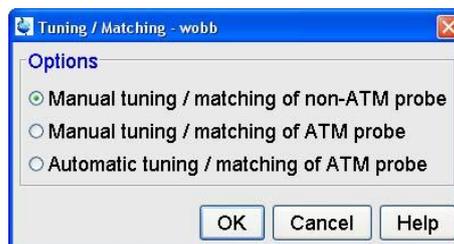
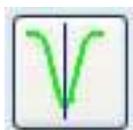
Heater ON

- ※ Edte ウィンドウを開くのは、“**edte**”コマンド、またはステータスバーの温度表示をダブルクリックでもよい。
- ※ 50℃ (323.15K) 以上に温度を上げる場合は、講習の受講が必要。
- ※ スピナーローターとプローブは、それぞれ温度上限/下限があるため、絶対に設定以上の温度設定にしないこと。青いスピナーローターは 50℃以上不可！
- ※ 温度をかけるときは、手順中にスピンを回して測定することを推奨。

※ 表示される温度は、設定をしない限り校正されたサンプル温度ではない。物理化学的な測定（配座交換の測定、活性化エネルギーの測定等）をする場合は注意すること。

※ 使い終わったら、必ず **Probe Heater** を **Off** にすること。低温ユニットを使っている場合は、ユニットも停止する必要がある。DRX500 は、クーリングエアのバルブを閉じておく。

C-16 [Guide] **Probe Match/Tune** ボタンを押してチューニングを行う。



ATM probe とは、オートチューニングに対応しているプローブのこと。
matching of non-ATM probe ⇒ DRX300 全て、DRX500 の TXI
matching of ATM probe ⇒ DRX500 の BBO、AV600 の BBFO

それぞれ以下の項目の説明にしたがうこと。

Manual tuning / matching of non-ATM probe [wobb] ⇒ C へ

Manual tuning / matching of ATM probe [atmm] ⇒ B へ

Auto tuning / matching of ATM probe [atma] ⇒ A へ

↓

※ チューニング操作はスピンを止めて行なう（Automatic tuning は自動でスピンの止まる）。

※ 温度を変えるときは、その温度ごとにチューニングを取る方がよい。

※ チューニングは高周波数（¹H）と低周波数（多核）があるが、複数の核種のチューニングを取るときは、低周波数の核から行なう（多核→¹H→多核）。

※ 周波数が高いほどチューニングのずれが大きくなるので、DRX500 はできる限りチューニングを取る。

※ 二次元 NMR などの S/N を必要とする測定は、必ずチューニングを取る。

※ 多核 NMR（¹H¹³C 以外）は必ずチューニングを取る。

※ Automatic は精度が悪いので、精密に合わせるならば Manual で行なう。

A. ATMプローブでオートチューニングする場合

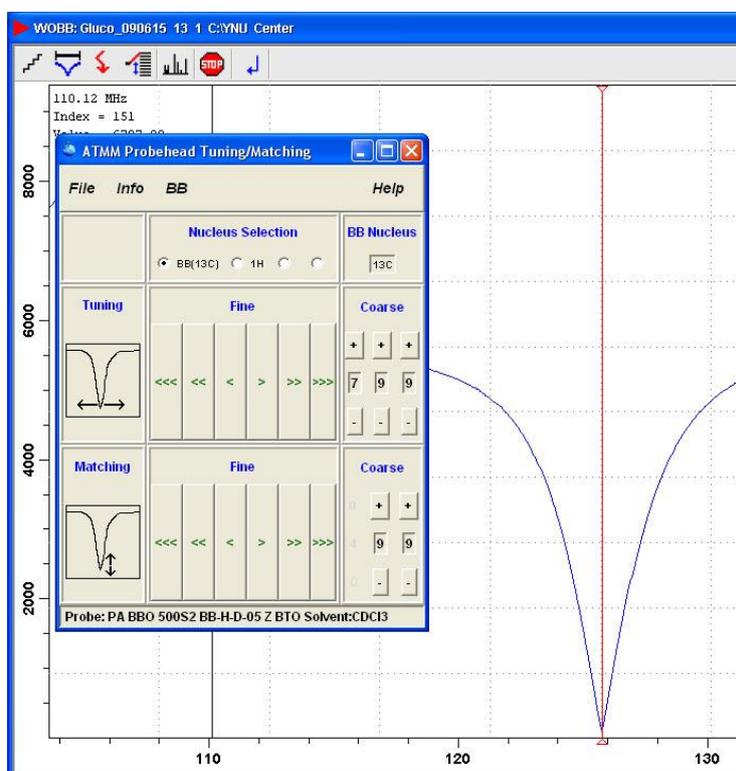
Automatic tuning / matching of ATM probe を選び、OK する。

終了するまで数分待つ（多核測定は高周波側と低周波側の2回調整する）。

*******(補足)*******

B. ATMプローブでマニュアルチューニングする場合

1. **Manual tuning / matching of ATM probe** を選び、OK する。
2. 下記の画面が開くので、Tuning の Fine 矢印 (<>) で動かして、下に凸の先端が赤い線に来るように調整する。矢印の数が多くと変動幅が大きい。
3. 次に Matching の Fine 矢印で動かして、最も底が深くなるようにする（通常は下に凸の先端が最下段まで達する）。このとき、赤い線からずれてもよいが、大きくずれた場合はもう一度 Tuning で調整する。
4. 最後にもう一度 Tuning で調整する。
5. 終わったら File - Save position を選択する。
6. 多核 (BB) の場合は、Nucleus Selection の 1H を選択し、同様に 1H 側のチューニング/マッチング作業を行う。
7. Exit する。

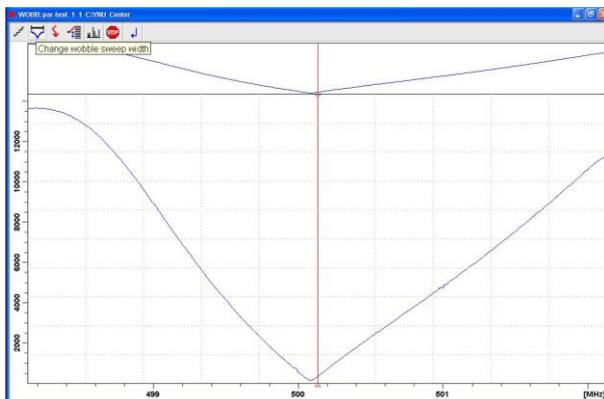
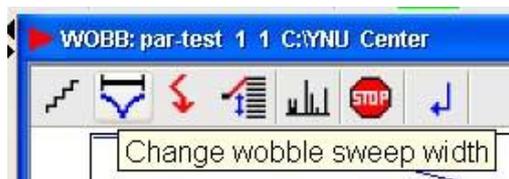


C. non-ATM プローブの場合

※ 詳細は、マニュアルチューニングを参照。

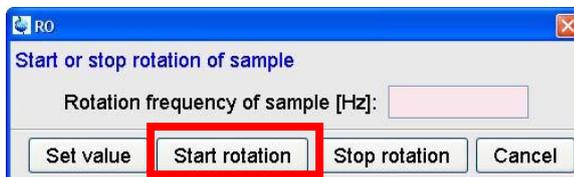
※ つまみの位置については別途資料等を参照。

1. **Manual tuning / matching of non-ATM probe** を選び、OK する。
2. (画面が見えにくい場合は、Options – preferences メニューを実行し、6 行目の Change spectral window color scheme を wobb にして OK する。ただし、後で戻すこと)
3. (信号が画面外に出ているときは、Change wobble sweep width ボタンを押して、観測幅を倍くらいにする。)
4. 画面が表示されたら、プローブの「T」(チューニング) つまみを回して、下に凸の先端が赤い線に来るように調整する (本体据付のユニットを使ってもよい)。
5. 次に「M」(マッチング) つまみを回して、最も底が深くなるようにする (通常は下に凸の先端が最下段まで達する)。このとき、赤い線からずれてもよいが、大きくずれた場合はもう一度「T」で調整する。
6. 最後に「T」つまみを回して、先端が赤い線に来るように調整する。
7. 調整したら Stop ボタンを押す。
8. 別の核種を調整する必要がある場合は、Switch to next channel/nucleus アイコンを押す。



C-17 [Guide] **Sample Rotation** ボタンを押してウィンドウを開き、回転数を入力して **Start rotation** を押す。

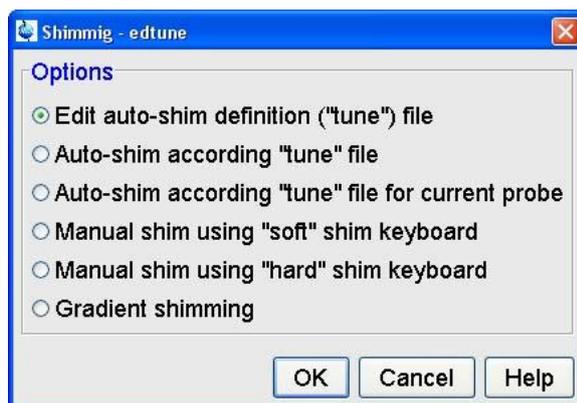
↓



- ※ BSMS ユニットの
③ **SPIN ON/OFF** ボタンを押してもよい。
- ※ 通常は 20Hz とする。
- ※ 測定法によっては回転させなくてもよい。

C-18 [Guide] **Shim** ボタンを押してウィンドウを開き、シム調整する。

↓



- ※ **BSMS** で行なう場合は
この作業は必要ない。

自動で行う場合

1. Auto-shim according “tune” file を選び OK とする。
2. 希望のプログラムを選択する。(通常は「z12」)
 - ※ 用意しているプログラムは、頭文字 “z” が z 軸調整であり、数字が軸の数となっている。例えば、「z12」であれば z1 軸/z2 軸調整をする。
 - ※ 末尾の文字はプローブ標準シムファイルを読み込むときに使用する (対応していない場合がある)。

BSMS ユニット (p3 参照) で行う場合

- ※ DRX500 は、ONAXIS ボタンが点灯していることを確認する。
- ※ XY 軸シムを調整する場合は、必ず Sample Rotation を止めて行なう。
- ※ 標準シムファイルを読むときは、前述の“rsh”コマンドを実行し、最も新しい日付のプローブ名がついた標準ファイルを読み込む。

1. **Z1** ボタンを押した後、lockdisp モニタを見ながら、ダイヤルを回してロック信号が最大になるようにする。
2. **Z2** ボタンを押した後、同様にしてロック信号が最大になるようにする。
3. 1,2 を繰り返して、信号が最大になるようにする。
4. 最後に **Z1** 軸を調整する。
5. ⑧**STDBY** を押し、⑦**Auto Shim** ボタンを押す。

※ ダイヤルを回した時の反応が大きすぎる場合は、⑨**FINE** ボタンを押して微調整にする。

※ 信号が画面から振り切れたら、④**Lock Gain** ボタンとダイヤルで調節する。

※ 測定して分解能が悪かった場合は、**Z3** 軸や **Z4** 軸を調整する。

※ Sample Rotation なしで測定する場合は、**X** 軸 **Y** 軸を調整する。

※ AutoShim の軸を選びたいときは、”tune” コマンドを実行し、「Autoshim_」という名前がついたファイルを選ぶ。特に、**Sample Rotation** を行なったままで **XY** 軸の **Autoshim** がかかっている場合は、測定中に分解能が徐々に悪化するので外さなければならない。

C-19 [Guide] **Acquisition Pars.** ボタンを押して AcqPars タブを開き、主要なパラメータを確認する。

| | |
|---------|--------------------------------|
| PULPROG | =パルスプログラム (NMR シーケンス) |
| TD | =観測ポイント数 |
| NS | =積算回数 |
| AQ | =Acquisition time (データの取り込み時間) |
| D1 | =積算前の待ち時間 |
| NUC1 | =観測核種 |
| P1 | =観測核ハードパルス幅 |
| PL1 | =観測核ハードパルス出力 |
| SFO1 | =観測中心 (ppm) |



↓

※ P1 や PL1 は、次項の Prosol Pars. の操作で入力できる。

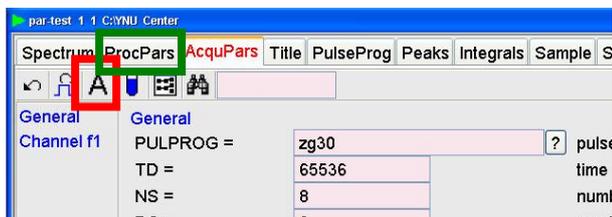
※ Acquisition Pars. ボタンは、”ased” コマンドでもよい。

※ 変更が反映されない場合は、入力後に Enter キーを押す。

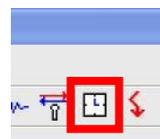
※ 各パラメータの変更は、パラメータ名のコマンド入力でも変更できる。

例) ns 32

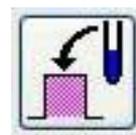
- ※ 全てのパラメータを確認する場合は、**A アイコン**をクリックする (“eda”コマンドでもよい)。
- ※ 処理用のパラメータを確認する場合は、**ProcPars タブ**をクリックする (“edp”コマンドでもよい)



- ※ 測定時間の確認は、時計アイコンをクリックする (“expt”コマンドでもよい)。



C-20 [Guide] **Prosol Pars.** ボタンを押して、標準パルス出力と幅を読み込む。



↓

- ※ 一部不具合に対応するため、**Acquisition Pars. ボタン後のパラメータ調整より先に実行する。**
- ※ **測定前に必ずこの操作を行うこと。** 操作を怠ると正常に測定できない。また、測定法によっては装置を破損することがある。
- ※ AcqPars. タブのアイコン(右)でもよい。または “getprosol” コマンドでもよい。

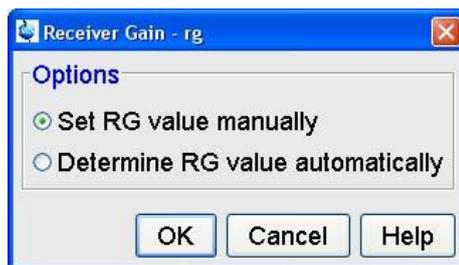


C-21 [Guide] **Receiver Gain** ボタンを押して、**Determine RG value automatically** を選んで OK とする。



↓

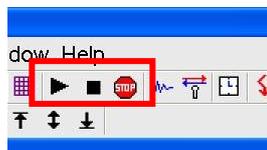
- ※ “rga” コマンドでもよい。
- ※ rga が終了すると、タスクバーの Fid Flash の点滅が消える。
- ※ 一部の測定 (DEPT、1D-NOESY、DQF-COSY 等) は、特殊な RG の設定方法を行う場合がある。詳しくは管理者に問い合わせること。



C-22 [Guide] **Start Acquisition** ボタンを押して、測定を開始する。

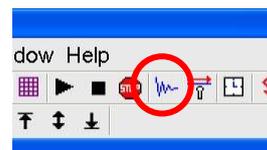
↓

- ※ 右図 Start ボタン (▼) でもよい。
- ※ “zg”、または“zgefp” コマンドでもよい。



(“zgefp” は、“zg””em””ft””pk”の複合コマンドである。)

- ※ “zgefp” コマンドは一次元 NMR のみ利用できる。
- ※ 二次元 NMR は、“zg”で測定中または測定後に、“xfb”でスペクトルが処理できる。測定中の場合は適切でないスペクトルになるため、必ず最後まで終了させてから、最終データとすること。
- ※ 測定を途中で終了する場合は、Halt ボタン (■) または Stop ボタンで停止する (同名のコマンドでもよい)。Halt は測定途中のデータを残したい場合に用いる。
- ※ 一次元 NMR で、測定終了後に積算を追加したい場合は、必要な積算回数を設定した後、“go”コマンドを実行する。
- ※ 測定を開始すると測定中の FID 画面がリアルタイムで表示される。このウィンドウは閉じてもよいが、もう一度見たいならば右図アイコンをクリックする (“acqu”コマンドでも可)。
- ※ 測定が終了すると、ステータスバーの Fid Flash の点滅が消え、Acquisition information が no acquisition running となる。



| Acquisition information | Fid Flash | Lock | VTU | Time |
|--|-----------|------|-------------------|-----------------|
| scan: 2 / 4 residual time: 8m15s experiments: 971 / 1024 | | | [Kelvin] 298.1 | 12:19 Jun 26 |

C-23 [BSMS] 測定を終了してサンプルを取り出すならば、BSMS ユニットの **AutoShim** ボタン、**Lock ON/OFF** ボタン、**Spin ON/OFF** ボタンを消灯させて **LIFT ON/OFF** ボタンを押して、サンプルを取り出す。

↓

- ※ 同一サンプルで別の測定をする場合は、新規ファイルの作成から行い、Lock および Shim を調整は不要である。

C-24 [Magnet] 測定が全て終わったら、サンプル装填口に蓋をして、温度可変、プローブ等、利用したものを元に戻す。

↓

- ※ DRX500 のチューニングは元に戻さなくてよい。
- ※ DRX500 の温度可変ユニット (BVT3000) を使っていた場合は、edte 画面を開き、電源を OFF にする (節電のため)。DRX300 の温度可変ユニット (BVT2000) を使っていた場合は、本体のヒータースイッチを切る。ただし、サンプルの交換時については停止させる必要がない。
- ※ 特殊試料管、溶液量の少ないサンプル、沈殿のあるサンプルなど、シムが著しく異なるサンプルを測定した場合は、C-14 のシムファイル読み出し作業 ("rsh") を行う。

C-25 [Guide] 測定が終わったら、リアルタイムの FID 画面が開いたままになるので、×ボタンで閉じる。

↓

C-26 処理をしない場合は、Topspin を×ボタンで閉じる。確認メッセージが出るので OK とする。

↓

- ※ 処理をする場合は、次章の作業を続ける。
- ※ DRX300 と 500 は、分光器との通信切断が稀にあるため、Topspin は閉じておいた方が不具合が少ない。

*******(補足)*******

【一次元 NMR の測定後、そのまま二次元 NMR を測定する場合】

- ① 新しいファイルを作る
- ② サンプルにスピンをかけていた場合は、停止させる
- ③ チューニングを取る (1H-13C などの異種核測定は、両方の核を取る)
- ④ スピンを止めたことでロックシグナルが下がった場合は、Lock Gain を上げて、程よい高さにしておく。
- ⑤ パルスプログラムと各種パラメータを設定し、パルス設定を読み込む
- ⑥ 必要に応じて、レシーバーゲインを調整する
- ⑦ 測定する
