［目次に戻る］

最終更新日：　2021/9/27

# NMR 装置の不具合と解決方法

## 目次

装置の不具合と仕様 ..... 3
1.　【全機種】　オートチューニングをするとエラーが出る ..... 3
2.　【全機種】　マグネット内部が水で濡れている ..... 4
3.　【共通】　スピンがかからない ..... 4
4.　【共通】　ロックがかからない　オートシム調整が終わらない ..... 5
5.　【共通】　$^{13}C$ スペクトルの S/N が悪い　DEPT の結果が悪い ..... 8
6.　【共通】　空調機が止まっている　温度設定がおかしい ..... 8
7.　【共通】　異音や異臭がする ..... 8
8.　【JEOL】　エアーが弱くてサンプルが出てこない ..... 9
9.　【DRX】　BSMS ユニットのボタンを押しても操作を受け付けない ..... 9
10.　【DRX】　Autoshim ボタンを押しても動かない　設定がおかしい ..... 10
11.　【DRX】　測定やプログラムを実行すると、エラーメッセージが表示される ..... 10
12.　【DRX500、AV600】　装填口のふたをはずし忘れてエラーになった ..... 10
13.　【DRX500】　ミスマッチングエラー ..... 11
14.　【DRX500】　温度可変を使っていないのに温度が低い ..... 11
15.　【DRX500】　オートサンプラーが動かない ..... 12
16.　【AV600】　低温測定ができない　温度が下がらない ..... 13
17.　【Bruker】　多核 NMR で信号が出ない ..... 13
18.　【Bruker】　DRU Warning エラーが出る ..... 14
ソフトウェアおよびパソコンの不具合と仕様 ..... 15
19.　【共通】　データが開けない　変換できない ..... 15
20.　【共通】　USB メモリを認識しない ..... 16
21.　【共通】　コンピュータウイルスが検出された ..... 16
22.　【Bruker】　エラーで測定が止まった後、再測定が進まない ..... 17
23.　【Bruker】　時間が経つと画面がロックされて操作不能になる ..... 17
24.　【Bruker】　ICON-NMR や Topspin が応答無しになった ..... 18
25.　【Bruker】　ICON-NMR で測定中に停止をしたが、サンプルが出せない ..... 19
26.　【Bruker】　Lock status ウィンドウが表示されない ..... 20

［目次に戻る］

測定の問題 ..... 21
27. 【共通】 シグナルの分解能が悪い ..... 21
28. 【共通】 TMS 信号が 2 本になる ..... 21
29. 【共通】 フーリエ変換すると、シグナルの裾が乱れる ..... 22
30. 【共通】 1 次元スペクトル測定で、大きなうねり信号が観測される ..... 23
31. 【共通】 FID が上下非対称で、うねったような形になる ..... 24
32. 【共通】 試料由来でないノイズが異常に多い ..... 24
33. 【共通】 シグナルが出ない　S/N が悪い ..... 25
34. 【共通】 化学シフトが予想と合わない　ずれている ..... 25
35. 【共通】 積分比が合わない　定量したい ..... 27
36. 【共通】 13C スペクトルで観測されるはずの信号が見えない ..... 28

［目次に戻る］

## 装置の不具合と仕様

1. 【全機種】 オートチューニングをするとエラーが出る

［状況］

オートチューニングをすると、エラーメッセージが出て止まってしまう。

［原因と解決方法］

a) 【JEOL】チューニング装置のケーブルの接続が悪い場合や、ナットが緩んでいる場合は、スクリューが安定して回らないのでエラーで止まることがある。ケーブルがからまっていたり、斜めに設置されて負荷がかかっていたりすると、回転がスムーズにならない。悪化すると軸が折れ曲がっている場合もある。

この不具合が起こったまま利用し続けると状況が悪化するので、発見したらすぐに利用を停止する。プローブ交換のライセンス所持者は、ケーブルの接続とセットアップをやり直すことで解決できる。

b) 【JEOL】オートチューニング装置が停止すると、セットアップ値がリセットされゼロになる。この状態のままチューニングをすると、安全域を超えて振り切ってしまう。最悪の場合はプローブが破損する。

この不具合は異常音がするので、気づいたら直ぐに管理者に報告する。

d) 【DRX500、AV600】オートユーニングが使用可能な ATM プローブを使用中でも表示される場合は、分光計との通信が切れている可能性がある。

分光計のリセットが必要なことがあるため、管理者に相談する。

DRX500 については、管理者が不在の場合は、以下の手順で直ることがある。

① Topspin を閉じる。フリーズしている場合は、強制終了する。
② Windows を再起動する。
③ 起動したら、DRX500 アカウントでログインする。
④ 分光計の左側のドアノブを回して手前に開く。
⑤ 上段の左の方にある CCU ユニットのリセットボタン（赤ボタン）を押す。このとき、静電気に注意し、必ずアースバンドを持ちながら作業すること。
⑥ パソコンのタスクバーに「3 回」ほど、LAN 接続の解除のメッセージが出るので、出なくなるまで 2 分ほど待つ。

［目次に戻る］

⑦ Topspin を起動する。
⑧ 新しい測定ファイルを作り、パルスプログラムを「A.13C」に設定する。
⑨ コマンドラインから、「ii」コマンドを実行する。このとき、エラーメッセージが出ることがあるが、OK などとして閉じてよい。数十秒後にタスク表示が Finished となることを確認し、念のためもう一度「ii」コマンドを実行する。ならずに aborted となる場合は、別の問題があるため、管理者に連絡し、利用を停止する。
⑩ チューニングができるかどうか確認する。
⑪ 管理者に報告する。

---

2. 【全機種】 マグネット内部が水で濡れている

［状況］

サンプルを取り出したときにサンプルに水が付着している。レギュレーター（下記）の周りに水があふれている。

［原因と解決方法］

エアードライヤーが故障している。または、瞬間停電によって停止した。

即刻管理者に連絡する。ただし、現行のコンプレッサーのモデルは、湿度計がついていて自動停止・自動復旧していることが多い。

---

3. 【共通】 スピンがかからない

［状況］

スピニングを行ってもスピンがかからない。

［原因と解決方法］

a) エアーの不調、プローブやマグネットの汚れ。
頻繁に起こる場合は、管理者に相談する。

b) スピナーローターの取扱が悪い（プローブの底に接触している、ベアリングエアーが適切に当たっていない、手汗などで湿っている　など）。
サンプル高さをもう一度確認する。ECX400 と ECA500 のスピナーローターは、縮めるとエアーが適切に当たらず不安定になるので、しっかり伸ばして使用する。

［目次に戻る］

c) サンプル管が曲がって、回転が不安定になっている。試料管は、高温の乾燥機などで乾燥させると徐々に曲がることがある。安物であれば初期不良のこともある。
複数回行って再現される場合は、試料管を交換する。

d) スピナーローターの回転検出部分に黒いシミがある。スピナーローターで縞模様になっている部分は、汚れると回転数が正確にモニターできない。
不具合を管理者に連絡する。検出部分は手で汚さないようにする。

e) サンプルゲージによる試料管の位置合わせが悪く、差し込みすぎている。
サンプルを取り出し、正しく調整する。プローブ破損の原因となるので注意。

f) プローブ内のインサートガラスが破損している。その他、プローブやエアー経路に致命的な故障がある。こうなれば修理が必要。

---

4. 【共通】 ロックがかからない　オートシム調整が終わらない

［状況］

ロックがかからずエラーになる。シム調整がなかなか終わらない。

［原因］

前測定者と現測定者の試料について、ロック条件やシム条件に極端な差があると起こることがある。

a) Lock 周波数が極端にずれてしまっている。
b) Shim 条件が極端に悪くなっている
c) 重溶媒の設定が間違っている（間違っていた）。重溶媒が入っていない。
d) 重溶媒の割合が極端に少ない。
e) シムが合いにくい溶媒を使っている。
f) 試料条件が悪い

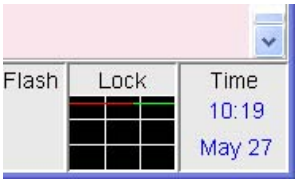
これらは、比較的頻繁に起こる現象であり、対応方法を知っておくとよい。

なお、以下に示した状態はロックが外れており、**そのまま待っていてもシム調整が終わらないし、測定結果も期待できない**。

【JEOL】 基本的にロックがかからないとシム調整も作動しないため、エラーになって測定が止まる。「マニュアル制御」で対応する必要がある。

［目次に戻る］

【Bruker】　Lock Display を確認し、赤と緑で掃引されるロック信号が、異常にノイズが多くなっていないか確認する。ICON-NMR を使っている場合は、Topspin ウィンドウの右下にある Lock status ウィンドウを確認する（右図は正常な場合）。ロックがかかっていない場合は、ロック信号のノイズが太くなる。また、Lock シグナルが画面外に振り切れているときもシム調整が終わらないことがある（LockGain で調整可能）。




［解決方法］

a)および b)の場合

一度ロックを外し、シム条件を読み直すと解決することが多い。下記に装置別の対応法があるので、それを参考に対策する。

c)の場合

間違った溶媒設定でロックをかけると、ロック周波数がずれてしまうので、下記装置別の対応法にしたがってシム条件を読み直す。重溶媒が入っていない場合は、ロックがかからないので、ロックやオートシムをかけずに測定する。ECX400、ECA500 と AV600 は、ノーロックモードでシム調整ができるので、ロックなしで測定できる。

d)の場合

重溶媒の体積比が 10%に満たないような特殊な溶液の場合、ロックがかかりにくくなることがある。JEOL ではロックレベルとゲイン、Bruker ではロックパワーを上げるとシムがかかりやすくなる。ただし、極端なパラメータ設定は故障の原因となるので注意。

e)の場合

メタノール-d4 など、一部の溶媒はシムが安定しないので合わせにくい。根本的な解決はないが、DRX500 には管理者が Z12_precision というプログラムを作ったので、それを使用する。

f)の場合

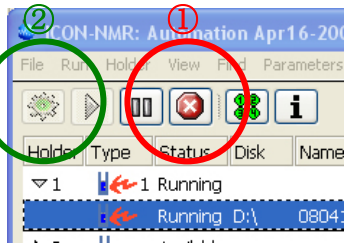
沈殿や浮遊物があるとシムが合わないが、この原因は**高頻度で確認されている**（原因の 8 割以上）。特に、糸くずや埃などは目視で見えにくい場合が多いので注意する（糸くず 1 本でひどく分解能が悪くなることもある）。メンブランフィルターなどで溶液をろ過処理して測定する。

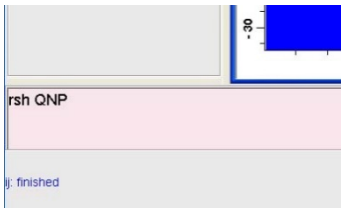
サンプル管は、洗浄後に十分に乾燥させた後、なるべくキャップをして保管しておく。キャップは酷く傷んでいると、プラくずが落ちることがあるので使用しない。乾燥は、① 埃の入りにくい場所で自然乾燥（低温の乾燥機でも可）、② 清浄

空気や窒素ガスでパージ、③ チューブを逆さまにして容器に入れて減圧乾燥、などで十分に乾燥させる（不十分であると洗浄溶媒が残る）。アセトンを使う場合は最後に缶出しを使う（洗ビンではコンタミする）。保管は平らな場所に寝かせるか、ケースに仕舞う。

【JEOL】　操作マニュアルに記載されている。温度可変・グラジエントシム・マニュアルロックなどのアドバンスドな利用をしたい場合は、管理者に講習依頼をする。

【Bruker－ICON NMR の場合】




1. ICON-NMR の場合は、Stop ボタン①で測定を停止する（その測定は Failure になる）。
2. Topspin から”**rsh**”コマンドを実行し、プローブ名に対応したシムファイルを読み直す。標準プローブ名は、DRX500 が「**BBO**」、AV600 が「**BBFO**」である（右図のように入力して Enter キーを押せばよい）。一部の装置は、ツールバーに専用アイコンがある。
3. その後、ICON-NMR に戻り、失敗した測定をハイライトにして **Copy** ボタンを押す。
4. コピーされたデータで **Submit** をして、Start ボタン②をクリックする。
5. 確認ウィンドウが出るので、もう一度 Start ボタンをクリックする。
6. 測定データの保存先は、失敗データにかぶらない空き番号に移るので、データの保存の際は注意する。

【Bruker－Topspin 操作の場合】

1. BSMS パネルから Lock ボタンを押し、ロックを外す。
2. 前項の操作を受け付けないときは、kill”コマンドを実行し、リストの中に「tune」というプログラムがあればそれを選択し、kill で強制停止する。画面上では止まったように見えないが、ウィンドウを閉じて再び kill コマンドを実行すると消えていることが多い。

   tune は、「Auto shim according “tune” file」を操作したときに動いているプログラムのことで、それ以外のプログラムを止めてはいけない。
3. ”**rsh**”コマンドを実行し、プローブ名に対応したシムファイルを読み直す。標準プローブ名は、DRX500 が「**BBO**」、AV600 が「**BBFO**」である（右図のように入力して Enter キーを押せばよい）。一部の装置は、ツールバーに専用アイ

コンがある。

4. その後、通常通りロックとシムをもう一度作業する。チューニング作業済みであれば、それは省略してよい。

---

5. 【共通】 $^{13}$C スペクトルの S/N が悪い　DEPT の結果が悪い

［状況］

十分な試料濃度があるにもかかわらず、S/N が悪い。

［原因と解決方法］

a) 濃度以外にも、分子量、試料の運動性（ゲル状態でないか）などに依存することがある。疑わしいときは、試料の状態を確認する。

b) $^{13}$C パルスが出ていても、$^{1}$H デカップラーパルスが出ないか、著しく弱くなっていることがある。確認するには、溶媒の信号が出る重水以外の有機溶媒で測定し、溶媒だけ検出されれば不具合の可能性がある。また、確実に測定できるとわかっている濃度の濃い試料で測定し、$^{1}$H スピン結合によるシグナルの分裂がないか確認してもよい。

c) DEPT の位相が合わない場合は、$^{1}$H のパルス幅がずれていることがある。厳密な調整は難しいことがあるが、あまりひどい場合は調整が必要である。

b) c) の場合は管理者に問い合わせる。Bruker の装置は、”ii”コマンドを実行することで直ることがある。

---

6. 【共通】 空調機が止まっている　温度設定がおかしい

［原因と解決方法］

人為的な操作以外にも空調機の故障の可能性がある。空調機が止まっていると、装置が故障することがあるので、注意が必要である。

速やかに管理者に相談する。管理者が不在でも、近くの職員に相談する。

---

7. 【共通】 異音や異臭がする

［状況］

普段感じないような異音や異臭がする。

［原因と解決方法］

電子機器なので、回路が焼けたり、冷却ファンが停止したりすることがある。

即刻管理者に相談する。管理者が不在でも、火災の恐れがある場合は、近くの職員に相談する。

---

8. 【JEOL】 エアーが弱くてサンプルが出てこない

［状況］

待機状態で既にエアーが出ていない。サンプルを Eject したときにエアーが弱くてサンプルが出てこない。バッファータンク出口に設置している圧力計が 0.3～0.4 MPa の範囲にない。コンプレッサーの圧力表示が 0.6 MPa 以下。

［原因と解決方法］

コンプレッサーやバッファータンクの不調により、エアー漏れが起こっている／コンプレッサーが止まっている などの原因が考えられる。プローブ破損の原因となるので、即刻利用を停止し、管理者に問い合わせる。

ECX400、ECA500 は、利用手順として止めていることもあるので、詳しくは管理者からの通知を確認する。

---

9. 【DRX】 BSMS ユニットのボタンを押しても操作を受け付けない

［状況］

BSMS ユニットのボタンを押しても反応しない。Display mode のままになっている。

［原因と解決方法］

不明。主に 3 通りの解決方法がある。

a) Topspin のツールバーの **rsh BBO**（DRX500）ボタンを押す。（同時に、シムファイルがリセットされて初期に戻るので、リセットしたくない場合は以下の操作で行う）
b) コマンドラインに ”**bsmsdisp**” と入力し、Enter キーを押す。ウインドウが出るので、そのまま閉じる。
c) レシーバーゲインの調整または測定を実行する。

［目次に戻る］

---

10. 【DRX】　Autoshim ボタンを押しても動かない　設定がおかしい

［状況］

BSMS ユニットの Autoshim ボタンを押してもピッと鳴るだけで動かない。Z1～Z3 までが点灯せず、おかしな順序で点灯する。

［原因と解決方法］

何らかの理由で、Autoshim の設定値が全てゼロになっているか、設定がおかしくなっている。

コマンドの “tune”を実行するか、または AcquGuide の Shim ボタンを押して「Auto-shim according “tune” file」を選ぶ。管理者が作成した Autoshim_Z123 というファイルがあるので、それを読む。

なお、詳細手順でオプション設定を変えられるユーザーは、適宜対応してもよいが、使用後は必ず標準（上記の手順で可能）に戻すこと。

---

11. 【DRX】　測定やプログラムを実行すると、エラーメッセージが表示される

［状況］

Match/Tune、Receiver gain、Start acquisition などをすると、エラーメッセージが表示されて、測定が進まない。

［原因と解決方法］

何らかの理由で分光計との通信が切れた可能性がある。分光計のリセットが必要。

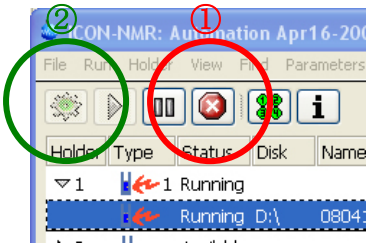
管理者に相談する。オートチューニングの場合は、『オートチューニングをするとエラーが出る』の項を参照すること。

---

12. 【DRX500、AV600】　装填口のふたをはずし忘れてエラーになった

［状況］

ICON-NMR を使用時に、手順中で装填口のふたをはずし忘れ、ピーというエラー音が鳴った。




［原因と解決方法］

［目次に戻る］

装填口にふたがしてあると、LIFT エアーが出てこない仕様になっている。

以下の手順で対応する。

1. サブウィンドウは全て OK して閉じる。
2. Stop ボタン①で測定を停止する（測定は Failure になる）。
3. 右図の BSMS ユニットの STDBY ボタンを押す。
4. 測定を続ける場合は、Start ボタン②をクリックし、確認メッセージも Start とする。
5. 失敗した測定をハイライトにして Copy ボタンを押す。
6. コピーされたデータで Submit をする。
7. 測定データの保存先は、失敗データにかぶらない空き番号に移るので、データの保存の際は注意する。

---

13. 【DRX500】　ミスマッチングエラー

［状況］

DRX500 では、まれにパルスが出力されなくなる現象があり、測定を行なうと何も信号が観測されなくなる。この状態になった場合は、測定中に赤いミスマッチランプ（BSMS ユニットの右上の MIS ランプ）が点灯することがわかっている。

［原因と解決方法］

不明。

ソフトウェアの更新（ii）を行なうと解決することがある。本不具合が発生した場合は管理者に申し出る。

---

14. 【DRX500】　温度可変を使っていないのに温度が低い

［状況］

温度可変（edt）のヒーターを Off にすると２７０Ｋくらいになる。

［原因と解決方法］

DRX500 は BCU（長時間 VT 装置、電動で冷気を送る装置）が付属しており、電源を入れた状態でヒーターを Off にすると、0℃のエアーが出るようになっている。

直前の利用者が消し忘れた可能性がある。

ヒーターを On にするか、BCU の電源を切る。BCU はマグネット近くの窓側にある四角い装置。

---

15. 【DRX500】　オートサンプラーが動かない

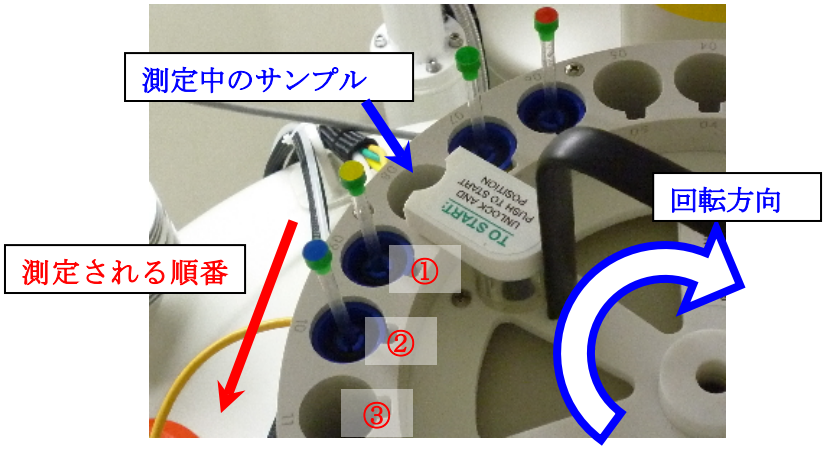
［状況］

オートサンプラー（NMR Case）が正常に動作しない。

［原因と解決方法］

**詳しくは別紙にもまとめているので、そちらを参考にすること。**

a)　NMR Case の正しい位置に試料をセットしていない。

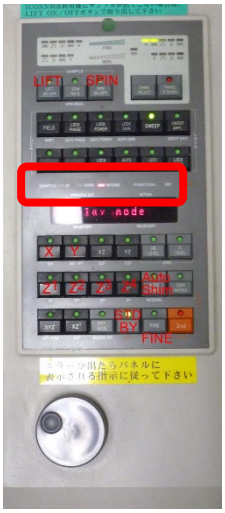



b)　NMR Case が正しくセットされていない。取り付ける際には、ストッパーを押し込みながら装填する必要がある。

c)　オートサンプラーのコントローラ（分光計の横に設置している AIR PRO CONTROLLER という装置）が停止している。リセットが必要であり、詳しくは別紙に書かれている。

［目次に戻る］

d) オートサンプラーからサンプルがマグネットの中に入らず、途中で引っかかっている。この不具合が起こった場合、BSMS ユニットの SAMPLE インジケーター（右図）が **DOWN（緑）**にならずに **MISSING（赤）**のままになっている。正常であれば、エアーを停止した後、10 秒弱で緑が点灯する。
この場合は、即座に利用を停止し、管理者に相談する（**何も動かさない**）。間違って次の利用者が作業をしないように注意する。




---

16. 【AV600】　低温測定ができない　温度が下がらない

［状況］

低温測定（室温以下）を行っているが、温度可変（edt）の温度設定を変えても温度が設定値まで下がらない。

［原因と解決方法］

a) BCUXtreme に接続されていない。AV600 は、低温測定の際にケーブルのつなぎ換えが必要。講習を受ければ使用できる。

b) エアーフローが少ない。

エアーフローを徐々に上げる。ただし、フローが大きすぎるとサンプルが持ち上がることがあるので、スピニングできなかったり、シムが合わなかったりすることがある。　**※ フローは後で必ず元に戻すこと！**

---

17. 【Bruker】　多核 NMR で信号が出ない

［状況］

マニュアルで測定をしているとき、$^{13}$C NMR などを測定する場合に信号が出ない。また $^{13}$C NMR を測定した後に $^{1}$H を測定すると信号が出ない。

［原因と解決方法］

インバースプローブを交換した後に、$^{13}$C 核で”ii”コマンドを実行していない。AV600 を使っている場合に、Frequency Routing を確認していないか、または”ii”

コマンドを実行していない。

$^{13}$C 測定のパラメータを開いた後、”ii”コマンドを実行する。直らない場合は、分光計の不具合の可能性もあり、管理者に相談する。

---

18. 【Bruker】　DRU Warning エラーが出る

［状況］

DRU Warning という警告メッセージが出る。

［原因と解決方法］

レシーバーゲインの範囲を越えた信号を検出すると表示される。特に重大な問題はないが、スペクトルにノイズ信号が入ることがある。

RG を小さくすると解決することがある。固体 NMR の場合はアーキング等によって生じることがあるので、パルス出力を調整すると抑えられる。

---

## ソフトウェアおよびパソコンの不具合と仕様

19. 【共通】　データが開けない　変換できない

［状況］

データを開こうとしてもエラーなどで開けない。別のシステムで測定した NMR データを ACD などで読み込むとエラーとなって開けない。など

［原因と解決方法］

a) Delta を使っている場合、ファイル名の末尾には必ず「－」「数字」が入った書式でなければならない。ファイル名を勝手に変更すると開けないことがあるので注意すること（元に戻せば直る）。

b) Tospin を使っている場合、システムバージョンによって必要なフォルダ構成が決まっており、**構成を変えると開けない**。また、バージョン違いのデータは、そのままの状態では開けないので注意すること。

Topspin ver.3 以上：　<NAME> / <EXPNO> / pdata / <PROCNO>
Topspin ver.2 未満：
data / <USER> / nmr / <NAME> / <EXPNO> / pdata / <PROCNO>

（<EXPNO>と<PROCNO>は数字、<USER>と<NAME>は任意の文字列）

c) 多くのソフトウェアにおいて、FID とスペクトルデータは別のフォーマットになっている。同一ソフトウェア上では開けることがあるが、対応するデータを用いて開かないと、データの変換等は不可能となっている。なお、スペクトルデータは、フーリエ変換の性質により、FID に戻すことができない（逆フーリエ変換の問題）。**データを保存する場合は、必ず FID データを残すようにすること**。

Bruker（Topspin）の場合：　EXPNO フォルダの「fid」が FID データ、その下位フォルダ内にある「1r」がスペクトルデータ。また、二次元 NMR の場合、「ser」が FID データ、「2rr」がスペクトルデータ。フォルダに含まれる別のファイルも必要であり、**フォルダ内のファイル構成を崩すと開けなくなるので注意**。

JEOL（Delta）の場合：　最初に自動保存されるデータが FID データ、データ処理後に保存したデータがスペクトルデータ。**FID データを削除すると、その**

データは既存システムが無くなった場合に復旧できない可能性があるので注意。

ACD Spectrus の場合：　両方が一つのファイルに保存されている。また、Project データ形式の場合、一つのファイルに複数のデータが入っていることがある。一度変換したデータは、元の形式（Topspin や Delta）に戻すことはできない。

JCAMP-DX の場合：　様々なデータシステムに対応した共通形式。この形式を経由すれば、別のデータシステムに使用できるフォーマットに変換することができる。ただし、変換するには FID データが必要であり、消失している場合は変換自体ができないことがある。

---

20. 【共通】　USB メモリを認識しない

［状況］

USB メモリが認識していない。

［原因と解決方法］

a)　「ハードウェアの取り外し」を誤って対応したときに起こる。電源ランプがついておらず、「ハードウェアの取り外し」でも USB メモリが無くなっている場合。パソコンを再起動すると解決する。

b)　センターで利用している「セキュリティ USB メモリ」は、OS のバージョンが古いと開けないことがある。その場合は、ウィルスバスター等が稼動している安全なパソコンを経由して、データの移動を行うこと。

---

21. 【共通】　コンピュータウイルスが検出された

［状況］

USB メモリ等を使った際に、ウイルス対策ソフトがウイルス等を検出した。

［原因と解決方法］

a)　検出した（感染した）パソコンが「DRX500 または AV600NMR 測定用」である場合

NMR（DRX500、AV600、解析用 PC）に対して、使用中止の張り紙をし、即刻管理者に連絡する。1 台感染すると、上記の全てのパソコンが感染している可能

性がある。

b) 検出した（感染した）パソコンが「NMR 解析用」ある場合

感染していれば、**背面の LAN ケーブル（２本）を抜き**、ウイルス検索を実行する。

感染前にウイルス対策ソフトが隔離していれば、使用した USB メモリ等を直前に挿したパソコンを点検する。そのパソコンがセンターの設備であった場合は、**即刻センター職員に連絡する**。

c) その他の PC の場合

**該当する NMR** に対して、使用中止の張り紙をし、**即刻管理者に連絡する**。

---

22. 【Bruker】 エラーで測定が止まった後、再測定が進まない

［状況］

ICON-NMR を使用しているときに、エラーで測定が止まった後、再び同じ測定をしようとすると測定がエラーのままで進まない。

［原因と解決方法］

a) **同じファイル名（NAME）、ファイル番号（EXPNO）で測定すると測定が進まない**。

ICON-NMR はファイルが重複すると EXPNO を自動的に別のオートナンバーにしてくれるので、**変えずに測定すれば**問題ない。オートナンバーによってフォルダ名が「１」でないことがあるので、データの取り出しをする際は注意する。

b) NMR Cace（オートサンプラー）を使用している場合は、Holder の「1」 に入力しないと動かない。Delete で削除して、Holder 「1」に新しく登録する。

---

23. 【Bruker】 時間が経つと画面がロックされて操作不能になる

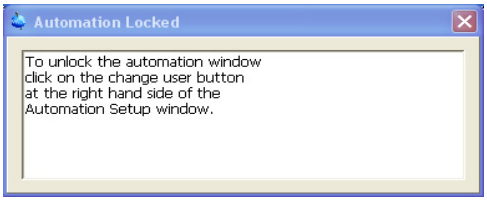
［状況］

ICON-NMR を使用していて、時間が経つと画面がロックされて操作を受け付けな

くなる。

［原因と解決方法］

仕様。ICON-NMR は、時間が経つと自動的にログアウトし、画面がロックされる。




エラーメッセージ

再度ログインする。ユーザー選択 (Set User) の画面が出ていないときは、「Change User」ボタンを押す。このボタンも押せないときは、メッセージウィンドウが下に隠れているので、Windows のタスクバーで探して対応する（一見してフリーズしたように見える)。ソフトウェアの強制終了は、誤動作の原因となる可能性があるため、行なわないこと。

---

24. 【Bruker】　ICON-NMR や Topspin が応答無しになった

［状況］

ICON-NMR や Topspin タイトルバーに「no response」などのメッセージが出て、ソフトが動かなくなる。

［原因］

何らかの原因でソフトがフリーズしたことが考えられる。

管理者不在の場合は、以下にしたがって作業をする。

1. 「×」ボタンでウィンドウが閉じると、強制終了の確認メッセージがでることがあり、「End Now」または「Don't Send」を数回行う。それでも終了できないときは、タイトルに TOPSPIN と書いてある黒い画面のウィンドウを閉じる。
2. 全て閉じたら、Windows をログオフする（DRX500 は「Exceed」というプログラムだけ残るが無視してよい)。
3. 再びログインしたら、Topspin を開く。
4. 何でもよいので空のデータファイルを作り、13C のパラメータファイルを読み出す。
5. “ii”コマンドを実行する。

これでも解決できない場合は、分光計のリセットが必要である。

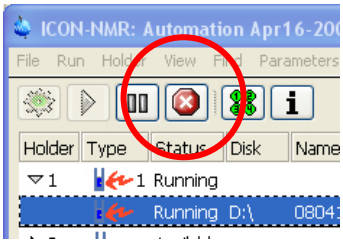
［目次に戻る］

---

25. 【Bruker】　ICON-NMR で測定中に停止をしたが、サンプルが出せない

［状況］

ICON-NMR で **Stop ボタン**を押したが、サンプルが出せなくなった。



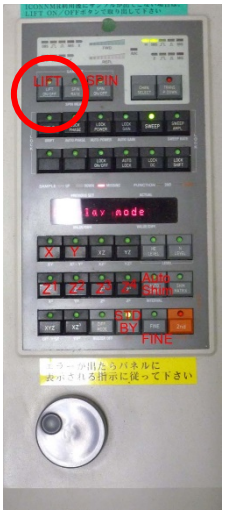

［原因と解決方法］

測定途中で停止するとサンプルは出てこない仕様。以下のいずれかで対応する。

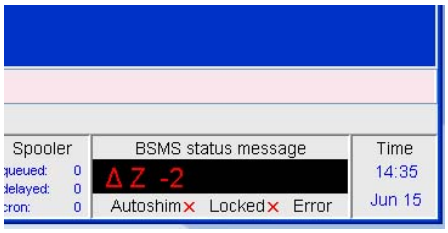
a) 次の測定を続けて行う場合は、サンプルを入れたまま作業を進めれば、その過程で排出される。

b) DRX で測定をやめる場合は、右図の BSMS ユニットの LIFT ボタンを押してサンプルを取り出す。取り出した後は、もう一度 LIFT ボタンを押してエアーを止める。

稀に BSMS ユニットが操作を受け付けないときがあるが、その場合は『ロックがかからない　オートシム調整が終わらない』の項目を参照して、rsh コマンドを実行すると直ることがある。




c) AV600 の場合は、Topspin 画面右下 BSMS status message の部分を右クリックし、「Toggle lift on/off」を選択する。



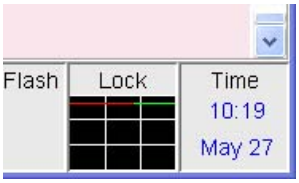

---

［目次に戻る］

## 26. 【Bruker】　Lock status ウィンドウが表示されない

［状況］

Lock status ウィンドウ（右図）が正しく表示されない。




［原因と解決方法］

分光計の BSMS コントローラとの通信が切れた可能性がある。

管理者に相談する。分光計のリセットを行うことで解決することがある。

［目次に戻る］

## 測定の問題

---

27. 【共通】　シグナルの分解能が悪い

［状況］

シグナルの分解能が悪い。

a) シグナルが全体的にブロードになる。

b) スピン結合に由来しない分裂がある。全てのシグナルが同じように分裂したり、肩が出来たりする。

c) シグナルが異常に鋭角な形になっていて、分裂が見えない。

［解決方法］

a)または b)の場合

溶液量（通常 4cm）、サンプル管の高さ、溶液の不均一さ、溶液中の不溶物の有無等に異常がないか確認する。

問題なければ、『ロックがかからない　オートシム調整が終わらない』の項目を参照し、シム条件を読み直す。b)の場合は、z4 軸シムの不良によって起こることが多いので、可能であれば高次シム調整を行う。

試料の性質（分子量、粘性等）によっては、解決しないこともある。なお、特定のシグナルだけブロードになる現象（OH などの官能基や、配座交換が遅い構造を持つ分子）は、分子構造に由来するものであり、全く問題ない。

c)の場合

観測周波数幅に対して十分なデータポイント数を取っていない場合、デジタル分解能の低下を招き、シグナルの分離が出来なくなることがある。特にスピン量子数が 1/2 の多核測定では、注意が必要である。デジタル分解能の向上は、ゼロフィリング（FID の末端にゼロ点を追加すること）を行なうことで、測定パラメータを変更せずに解決することも可能である。また、特殊な窓関数処理を行なうことで、分解能を上げることも出来る。詳しくは管理者に相談する。

---

28. 【共通】　TMS 信号が 2 本になる

［状況］

a) TMS 信号が 1 本にならずに割れてしまう。

b) TMS 信号が 2 本？検出される。

［目次に戻る］

［解決方法］

a) 分解能が悪いことが考えられる。『シグナルの分解能が悪い』を参照。

b) どちらが TMS 信号か判断して、化学シフト補正（Reference set）のマニュアル調整をする。溶媒の化学シフトを合わせて参照するとよい。
TMS 信号の近くは、有機合成で混入したシリコングリースなどが検出されることがある。シラン系化合物の中でも TMS は電子供与性のメチル基であることから、もっとも高磁場側（右側）に観測されることが多い。ただし、金属などの重原子を含む化合物は、TMS の領域か、それ以上の高磁場側に検出されることがあるので、注意が必要である。

---

29. 【共通】 フーリエ変換すると、シグナルの裾が乱れる

［状況］

スペクトルをフーリエ変換すると、シグナルの裾に乱れて左右対称型にならない。
試料に由来しないノイズがスペクトルに現れる。
オート位相調整を行なうと適切なスペクトルが得られない。
信号の両端に見たことない信号がある。など

［原因と解決方法］

a) シムが悪い。
⇒「シグナルの分解能が悪い」 を参照

b) オートゲインが合っていない。または実行されていない。
⇒「試料由来でないノイズが異常に多い」 を参照

c) 1 次元スペクトルの場合、窓関数が不適切になっている。初期条件では適切に設定されているので、何か特殊な設定をしていない限り起こらない。

窓関数を Exponential 関数にする。$^{1}H$ は BF を 0.1～0.4Hz、$^{13}C$ は 1Hz 前後にする。設定方法はデータ処理ソフトによって対応方法が異なるので、詳しくは管理者に相談するか、据付マニュアルを参考にする。

d) Acquisition time（AQ） が縦緩和時間(T1)に合わせた適切な値に設定されていない。FID の裾野が途中で切れてしまっている場合に起こる（トランケートノイ

ズ)。酷い状況では、周期的にうねったようなノイズがピークの裾に観測される。主にスピン量子数が 1/2 の核での多核測定で見られる。$^{19}$F、$^{31}$P 核などの**周波数範囲が広い核**で起こりやすい。

AQ は、観測周波数幅とデータポイント数によって決まる。FID の減衰より AQ が極端に短くならないようにする。強い窓関数で消すことも可能。詳しくは多核 NMR の講習を受講すること。

e) $^{1}$H NMR において、ピークの中心からサンプル回転数（bruker では 20Hz に設定）と同じ周波数だけ離れた位置にピークが見えることがある。これはスピニングサイドバンドと呼ばれる信号であり、主ピークに対して 1%以下程度の強度であれば問題ない。

1%以上である場合は、シム調整が良くないことがある。XY 軸（radial）シムの高度な調整が必要であり、詳しくは管理者に相談すること。

f) $^{1}$H NMR において、ピークの中心から $^{1}J$ の 1/2 だけ離れた位置に見えるピークは、C や Si などで観測される**サテライト**と呼ばれる信号である。天然存在比の多い同位体がスピン「0」($^{12}$C と $^{28}$Si) であり、それ以外の同位体がスピン「1/2」($^{13}$C と $^{29}$Si) となる場合などに観測される。

たとえば、$^{12}$C が結合した $^{1}$H (約 99%) は $^{1}J$ カップリングがないので分裂しないが、$^{13}$C が結合した $^{1}$H（約 1%）ならば 100～200Hz 程度の幅で 2 本に分裂する。$^{12}$C でも $^{13}$C でも化学シフト変化は微小であることから、小さなピークが主ピークの両側に観測されることになる。

この信号を消すには、$^{13}$C デカップリングなどの手法が必要である。必要な場合は管理者に相談すること。

---

30. 【共通】　1 次元スペクトル測定で、大きなうねり信号が観測される

［状況］

フーリエ変換したスペクトルに、スペクトル全体にわたって広くうねったような信号が観測される。

［原因と解決方法］

a) 緩和時間の極端に短い核（スピン量子数が 1/2 でない核）や試料の測定では、「アコースティックリンギング」と呼ばれるプローブの問題などによるノイズ信号が顕著に観測されることがある。最新の分光計ほど起こりにくくなっている。

後方線形予測を用いて、FID の初期部分を削除することで歪みのないスペクトルが得られることがある。パルスと FID の取り込みまでのディレイタイムを長くして測定することも可能であるが、S/N 比が著しく低下することがあるので注意が必要である。詳しくは管理者に相談すること。

b) シグナルの半値幅が極端に長い場合、測定の観測周波数幅が狭すぎて、折り返し信号としてスペクトルに観測されることがある。スピン量子数が 1/2 でない核で多い。

観測中心を適切な位置に変えるか、または観測幅を広くして測定する。

c) デジタルフィルターがないか、または無効になっている。最新の設備を利用すると解決することが多い。

---

31. 【共通】　FID が上下非対称で、うねったような形になる

［状況］

溶媒などの極端に強い信号がある試料を測定すると、FID が歪んで上下非対称になる。

［原因と解決方法］

正常。主ピークが観測中心（オフセット）に近いと、そのような形の FID が観測される。

---

32. 【共通】　試料由来でないノイズが異常に多い

［状況］

試料に由来しないノイズがスペクトルに現れる。規則的な間隔でノイズが出る。

［原因と解決方法］

測定時にレシーバーゲインが大きすぎる。オートゲインが正常に行なわれていないことがある。

JEOL では、auto gain のチェックを入れて測定する。Bruker では、rga コマンドを再度実行する。

---

33. 【共通】　シグナルが出ない　S/N が悪い

［状況］

$^{1}$H で測定してもシグナルが全く出ない（溶媒や TMS の信号も出ない）。

［原因と解決方法］

a) サンプルを入れ忘れたまま測定してしまった。

b) 核種の設定が間違っている。パラメータを確認して正しく設定する。

c) チューニングが合っていない。

オートチューニング対応装置（ECX400、DRX500 標準、AV600）は、チューニングを行う。DRX500 の特殊プローブは非対応装置があるが、不明な場合は担当者に相談する。

d) パルスが出ない。

Bruker ではパルス出力（PL）パラメータが 120dB のときは、出力が 0 W（ワット）でパルスが出ない。溶液 NMR の場合は、
手順にしたがって”getprosol”を実行する

DRX500 は、右図の「TRANS P-DOWN」のランプがついているとパルスが出ない。ボタンを誤って押すと点灯してしまって、利用者は復旧できないので注意する。稀にパワーアンプの不具合等で点灯することもある。
それ以外は分光計の故障と考えられる。いずれも管理者に問い合わせる。

---

34. 【共通】　化学シフトが予想と合わない　ずれている

［状況］

$^{1}H$ で測定したときに化学シフトがずれている。

［原因］

a) TMS の自動調整は、0 ppm 近くの信号を探して高い方の信号に調整する。したがって、0 ppm 近くに複数の信号があると、間違って調整されることがある。特に不純物としてシリコングリースが検出されることが多い。

b) 混合溶媒の場合、ロックが設定した溶媒でなく、もう一方の溶媒でかかることがある。その場合、基準周波数が合わなくなるので、大幅な化学シフトのズレが生じる。溶媒の設定を間違っても同様の問題が起こる。

c) 溶媒の性質による理由。例えば、基準物質や試料は、溶媒によって化学シフトが変わることがあるので、溶媒が違えば同じになるとは限らない。また、極性溶媒は、温度や pH（特に重水）によって、試料の化学シフトが変わりやすい。

d) 装置の共鳴周波数の違い。基本的に共鳴周波数が変わっても、化学シフトは同じであるが、スピン結合は変わる。そのため、強いスピン結合などによって複雑な分裂があると、化学シフトが変わって見えることがある。

e) 試料に基準物質を入れられない条件である。

［解決方法］

① マニュアル操作で基準設定（Reference set）を行う。
② 溶媒や水の信号で合わせる。温度や pH 条件によって変わることがあるので注意が必要。
③ 周波数が安定している装置ならば、溶媒が同じ別の試料を用意して、外部基準として化学シフトを設定する。
④ インサートチューブを使って別の溶媒を用意して補正をする。
⑤ フーリエ変換を手動で行い、自動設定をしない（ロック溶媒で一応は補正しているので、極端にずれることはない）。

a) ①、②などを試してみる。
b) ①、②などを試してみる。マニュアル操作でロックをかける方法もある。
c) 問題はないが、厳密に行うなら③～⑤を試す。必要に応じて文献等で調べる。
d) 実際は化学シフトが変わっているわけではない。共鳴周波数が高い装置ほど、化学シフトの精度は高いはずであり、そちらを採用するのが普通である。

e）厳密に行うなら③～⑤を試す。

---

35. 【共通】　積分比が合わない　定量したい

［状況］

1H NMR で積分を取ったが、整数比にならない。定量性がおかしい。

［原因と解決］

a) 積分の取り方が悪い。NMR 信号は概ねローレンツ型となり、裾の取り方で変わってしまうので、信号強度の半値幅に対して一様の比率のレンジで取ること。当然ながら、シグナルがブロードになっている場合は、広く取る必要があり、相対的比較が困難になる場合がある（同じ半値幅どうしの信号でないと、非常に誤差が大きくなる）。

また、サテライト信号を含めるか、含めないかで%オーダーの誤差が出る。サテライトについては、『フーリエ変換すると、シグナルの裾が乱れる』を参照。高精度（RSD 0.1%以下）で測定する場合は、13C デカップリングの手法もあるため、管理者に相談すること。

b) 隣のシグナルとオーバーラップしている。実際の信号の裾は見た目よりかなり広いので注意すること。解決は難しいが、線形分離の手法で対応できることがある。また、温度可変でシフトする信号であれば、分離できる事例もある。その他、高分解能の装置で測定すると改善する。

c) 積算を繰り返すと、緩和時間の差によって強度が変化することがある。磁化が十分に戻らなくなるのが原因（飽和現象）。緩和の待ち時間（D1）を T1 の 5～10 倍程度に設定すると問題は解消するため、十分な長さにする（低分子では数 10～数 100 秒！程度）。詳しくは管理者に相談する。

d) デジタル化のデータポイント数（TD）が不足している。ポイント数が少ないとアナログデータを再現できなくなり、定量の再現性も低下する。TD を十分な値にすればよいが、取込時間（AQ）に比例するので、測定時間と S/N には注意すること。緩和時間の T2 とも関係するが、取込時間が短いとトランケートノイズが発生することがあるので、AQ は T2 より長い方が望ましい。

e) ベースラインが曲がっている。最近の装置であれば改善することが多いので、新しい設備で測定する。デジタルフィルターや分光計性能が高度になっているため、ベース

ライン補正も不要になることが多い。

f) 試料の性質（交換しやすい OH プロトン、配座交換などによる化学シフト変化等）によっては、積分比が合わないことがある。OH は溶媒中の水との交換によって、極端にブロードな一つあるいは二つの信号となるので、全く参考にならない結果と考えてよい。

g) 溶媒由来や試料由来の不純物などの信号が重なっている。物理的に除去するしか解決方法はあまりないが、2 次元 NMR などで分離・検出できることもある。

h) S/N が不十分。測定には検出限界または定量下限以上の S/N が必要となる。積算を十分に取るか、または高感度装置で測定すれば解決する。S/N の計算機能もあるので、必要な場合は管理者に相談する。

i) 有効数字を考慮していない。積分値 1 のときと、積分値 100 のときの精確さは異なる（真度、精度（繰返し性、再現性）など統計的な不確かさの評価が必要）。また、絶対的な数値の大きさのリニアリティ（利用できる数値の範囲）も確認しておく必要がある（濃度を変更するなどして、直線性を確かめる作業が必要）。

j) 定量分析の正確な測定法を行っていない。詳しい測定法については管理者に相談すること。

---

36. 【共通】　13C スペクトルで観測されるはずの信号が見えない

［状況］

$^{13}$C で観測されるはずの信号が検出されない。ピークが予想より小さい。

［原因と解決方法］

測定したサンプルが本当に正しければ、別の原因がある可能性もある。

a) $^{14}$N が結合している $^{13}$C は、スピンカップリングによってシグナルが分裂したり、ブロードになったりして、検出されないことがある。一般に四極子核とのスピンカップリングは弱くて観測されにくいが、$^{2}$H や $^{14}$N は中途半端に観測されることがあるので、注意されたい。必ず影響があるわけではなく、**全く分裂しないことも多いので、勘違いしやすい**。スピン量子数が「1」の場合、結合する原子が 1 個であれば、シグナルは等価な強度で 3 本となる。

b) a)に類似の現象として、アルコールや水系での測定において、酸性寄りのプロトンが $^{2}H$ と交換し、検出しにくくなることがある。水の場合は、$^{1}H$ が 85～95%になるように調整した軽水系溶媒を用いると改善することがある。

c) H 以外の双極子核（$^{19}F$、$^{31}P$ など）が結合している。この場合、スピンカップリングによって分裂するので、見た目より信号が小さくなることがある。特にフッ素化合物は、多数のフッ素が存在することで遠隔カップリングが生じ、極めて複雑な分裂となることがある。このような試料は、特殊なフッ素核プローブによるデカップリング測定が必要となる。

d) 第四級炭素は、緩和時間が長いため、シグナルが小さくなることがある。分子量が小さいほど緩和が長い傾向があるため、低分子で起こりやすい。デフォルト設定では、分子量 200 以下の場合に顕著な影響がある。測定の際に、緩和の待ち時間を長くするとやや改善することがある。