

NMR 現象を基礎から振り返る

浅野 敦志

数式・数学キーワード
複素数, 積分, 指数関数, 三角関数, フーリエ変換, 微分方程式, ベクトル, 内積, 外積

1 はじめに

単純な NMR スペクトルはすでに、ルーチ的に自動測定できるようになっているが、NMR 現象の基礎的事柄について漠然とではなく、数式から再認識することは、より高度なスペクトルを観測するために重要であり有意義なことである。本講座では、NMR 共鳴、パルス法、フーリエ変換、ブロッホ (Bloch) 方程式、緩和、核オーバーハウザー効果 (nuclear Overhauser effect, NOE) について数式を紐解きながら解説する。また、NOE に関連して ¹³C NMR 法の定量性についても言及する。

2 共鳴とパルス

核磁気モーメントをもつ原子核は、静磁場中では複数のエネルギー準位に分裂した集団としてみなされる (熱平衡状態)。その準位差間のエネルギーと等しい電磁波を照射することにより、低いエネルギー状態の原子核が高いエネルギー状態へと遷移する (励起状態)。このときのエネルギー吸収量を観測するのが NMR 分光法である。核磁気モーメントは、核スピン量子数 (単に核スピンという) に比例するため、静磁場 (**B**) と核磁気モーメント (**μ**) の相互作用からなるエネルギー (*E*, スカラー) もまた、核スピン (**I**, $|\mathbf{I}|=I$) に比例する。

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \dots \dots \dots (1)$$

ここで γ は核種で決まる比例定数 (磁気回転比), \hbar はプランク定数 h の $1/2\pi$ 倍。静磁場 **B** と核スピン **I** はベクトル量であるので、式 (1) の積は内積となる。静磁場 (磁束密度を B_0 とする) は超伝導磁石を用いるの

が一般的であり、 $+z$ 軸方向が磁場の順方向となる。つまり、要素表記にすれば $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ と書け、式 (1) の内積は **B** と **I** の z 軸成分同士の積となる。**I** の z 軸成分 (I_z) は、磁気量子数 ($m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$) の異なる $(2I+1)$ 個だけ存在するので、式 (1) は

$$E = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar \cdot (I_x \quad I_y \quad I_z) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \\ = -\gamma \hbar m B_0 \dots \dots \dots (2)$$

と書ける。¹H 核や ¹³C 核のような $I=1/2$ の核種の場合には、 $m = -1/2$ と $1/2$ の 2 種類のエネルギー状態が存在する。一般に、静磁場と同じ方向に配向する核スピンを $I_\alpha = 1/2$ 、逆方向に配向する核スピンを $I_\beta = -1/2$ と表記している。 α 状態のエネルギー (E_α) は、 β 状態のエネルギー (E_β) より若干低い。エネルギー準位間のエネルギー差 ($\Delta E = E_\beta - E_\alpha$) は、

$$\Delta E = -\gamma \hbar \left(-\frac{1}{2}\right) B_0 - \left(-\gamma \hbar \frac{1}{2} B_0\right) = \gamma \hbar B_0 \\ \dots \dots \dots (3)$$

となる。このエネルギー差 ΔE に等しい電磁波 ($h\nu_0$) を照射すると共鳴が起きる。すなわち、次式 (4) で示される NMR 現象の共鳴条件が得られる。

$$\gamma \hbar B_0 = h\nu_0 \\ \gamma B_0 = 2\pi\nu_0 = \omega_0 \dots \dots \dots (4)$$

ここで ν_0 は静磁場 B_0 における共鳴周波数 (または共鳴振動数, $\text{s}^{-1} = \text{Hz}$), $\omega_0 (\text{rad s}^{-1})$ は共鳴角速度である。現在 NMR 測定に利用されている一般的な静磁場の強さ {9~23 テスラ (T)} では、¹H 核の共鳴周波数はラジオ波と呼ばれる領域をすでに超えている (400 MHz~1 GHz) が、NMR 分光法では慣例でラジオ波と呼ぶ (¹H の γ は $2.67522 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ なので、11.75 T の静磁場では $\nu_0 = 500 \times 10^6 \text{ s}^{-1} = 500 \text{ MHz}$)。低周波数核種ではラジオ波領域 (10~300 MHz) の範囲となり、照射される電磁波はラジオ波である。

さて、式 (4) の共鳴条件を達成するためには、磁場

Basic Knowledge of Mathematical Theories of Analytical Chemistry—Mathematical Background of NMR Fundamentals.

の強さ B または周波数 ν を変化させる必要がある。NMR 法が要求する磁束密度の空間的、時間的誤差 ($10^{-8} \sim 10^{-9}$ T 程度) は、超伝導磁石のみでは達成できないので、NMR 装置ではロック (磁場の時間変動を修正) やシム (磁場の空間変動を均一化) といった、装置上の工夫を施して達成している。したがって、高精度の磁場安定性を要求する高分解能 NMR 実験では、磁場 B を掃引する方法ではなく、周波数 ν を掃引する方法 (continuous wave, CW 法) が適している。しかし、実際には周波数を掃引してはいない。現在では、パルス法という電磁波を矩形的に短時間照射する方法によって、全観測幅が一気に共鳴条件となるような実験を行っている。初期の NMR 実験では、ラジオ波の周波数を掃引していたが、現在ではパルス法とフーリエ変換法を組み合わせた手法が確立されている。ではなぜパルスを照射することで、全観測域を式 (4) の状態にできるのか? パルスの周波数成分を考えてみることにする。

短時間 (μs オーダー) に電磁波を ON, OFF すると、電磁波は矩形型 (パルス波) で出力 (照射) される (図 1(a))。 ^1H の化学シフトは、 $B_0 = 11.75$ T の静磁場であれば約 $10 \text{ ppm} = 5000 \text{ Hz}$ の範囲に現れるので*1、この範囲をパルス法で一度に励起できれば良い。パルス法を、鐘を鳴らした時に聞こえる音に例えて考えてみよ

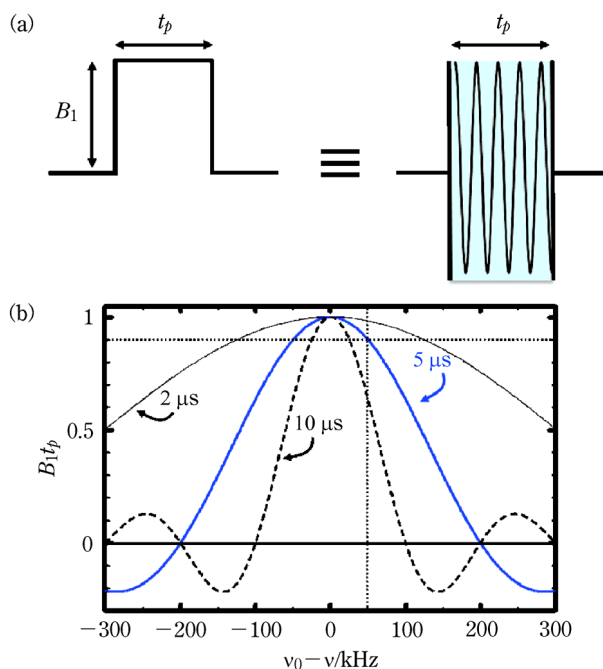


図 1 (a) : パルスの模式図 (右側はオシロスコープ上で見えるパルスの模式図), (b) : パルスをフーリエ変換し、周波数軸でプロットしたパルスの周波数特性 (縦の点線は $5 \mu\text{s}$ のパルスの強度 (50 kHz) を表し、横の点線はその時の励起効率 (0.9) を表す)

*1 化学シフト (δ) 差が 5000 Hz の時、
 $\delta = \frac{5000 \text{ Hz}}{500 \text{ MHz}} = 10 \times 10^{-6} = 10 \text{ ppm}$
 となり、 1 ppm は 500 Hz に相当する。

う。鐘が観測対象であり、鐘を鳴らす行為がパルス照射、聞こえる音が応答である。鐘を鳴らすと空気が振動し、音が時間とともに空間を伝わる。つまり、横軸を時間にすれば、一定の振動数で揺れる信号となる。音は時間とともに弱くなるので、各々の振動数で揺れる信号は時間経過とともに減衰する (時間軸の信号、自由誘導減衰: free induction decay, FID)。鐘の音色は、数種類の振動数の音の和から成り立っており、金属の成分等に依存する。鐘を鳴らす行為は、そのすべての信号 (和音) を一度に励起したことと同じである。絶対音感のある人は、和音中の音を区別することが可能だろう。つまり、時間軸の合成波を複数の異なる周波数 (異なる音) として認識できる。これは、人間の脳が時間軸から周波数軸へ変換 (フーリエ変換) しているためである。

さて、図 1(a) のように、 $\nu_0 \text{ MHz}$ の電磁波を $t_p \mu\text{s}$ だけパルス照射したとする。このときのパルスは次式 (5) で与えられる。

$$f(t) = B_1 e^{2\pi i \nu_0 t} = B_1 (\cos 2\pi \nu_0 t + i \sin 2\pi \nu_0 t) \dots \dots \dots (5)$$

ただし、 $-t_p/2 \leq t \leq t_p/2$ と考える。それ以外の時間では $f(t) = 0$ である。負の時間は存在しないが、便宜上、パルスの中間地点を起点としてある。電磁波は実数部で \cos 波、虚数部で \sin 波を含む。 B_1 はパルスの磁場強度であり、NMR 信号を励起するために必要な強度である。照射している電磁波は単一の $\nu_0 \text{ MHz}$ で振動しているが、パルス状にすることで、電磁波の周波数成分は単一ではなくなる。ただし、その周波数成分全てが磁場強度 B_1 を持つわけではなく、 $\nu_0 \text{ MHz}$ の周波数のみが磁場強度 B_1 を持ち、その他の周波数は B_1 より磁場強度が弱くなる。これを証明するためには、フーリエ変換の知識が必要となる。

フーリエ変換の詳細は成書に任せることにして¹⁾、ここでは定義だけ提示し、数式を解くことに主眼をおく。式 (6) がフーリエ変換の定義であり、時間の関数 $f(t)$ が周波数 (時間の逆数) の関数 $F(\nu)$ に変換される。

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \dots \dots \dots (6)$$

式 (6) に式 (5) を代入すると、

$$\begin{aligned} F(\nu) &= B_1 \int_{-t_p/2}^{t_p/2} e^{2\pi i (\nu_0 - \nu) t} dt = B_1 \left[\frac{e^{2\pi i (\nu_0 - \nu) t}}{2\pi i (\nu_0 - \nu)} \right]_{-t_p/2}^{t_p/2} \\ &= \frac{B_1}{2\pi i (\nu_0 - \nu)} \{ e^{2\pi i (\nu_0 - \nu) t_p/2} - e^{-2\pi i (\nu_0 - \nu) t_p/2} \} \\ &= \frac{B_1}{2\pi i (\nu_0 - \nu)} \times 2i \sin \left(2\pi (\nu_0 - \nu) \frac{t_p}{2} \right) \\ &= B_1 t_p \frac{\sin (\pi (\nu_0 - \nu) t_p)}{\pi (\nu_0 - \nu) t_p} \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

となる*2。ここで $B_1 t_p$ はパルスの面積を表し {図 1(a)}, 照射したパルスの全パワー (磁化を 100% 励起できるパワー) である。また, 式(7)の $\sin x/x$ の形をした関数を sinc 関数と呼ぶ。

図 1(b)に式(7)を図示した。sinc 関数は ν_0 を中心とした偶関数であり振動しながら減衰する。パルス状にラジオ波を照射すると, 図 1(b)に示したように ν_0 の単一周波数ではなく, 中心周波数 (ν_0) から広範囲にある程度の強度の周波数成分が存在する。sinc 関数の値が最初に 0 に到達する周波数が $1/t_p$ Hz であり, t_p が短いほど広く有効な周波数成分が存在する。つまり, 化学シフトで共鳴周波数が中心周波数からずれていても, 1 回のパルス実験によりすべての NMR 信号を共鳴させることが可能である。ただし, 共鳴させるために必要な強度を持つ周波数成分は, 中心周波数から限られた範囲内である。例えば $10 \mu\text{s}$ のパルス長では, 観測中心から 2.5 kHz 離れても 99.9% の磁化を励起できるが, 5 kHz 離れた位置のピーク強度は 99.6% となる。静磁場の強さが $B_0 = 11.75 \text{ T}$ の場合, ^1H の化学シフトは約 10 ppm = 5 kHz の範囲 (観測中心から $\pm 2.5 \text{ kHz}$) なので, ^1H の NMR 信号は $10 \mu\text{s}$ のパルス長でほぼ完全に励起されることが理解できるだろう。

直感的にイメージしやすくするため, NMR 信号の共鳴現象は巨視的磁化 (\mathbf{M}) と呼ばれるベクトルモデルを用いて説明されることが多い {図 2(a)}。式(4)の共鳴条件を満たすということは, 静磁場方向 (+z 方向) を向いている \mathbf{M} が, xy 平面へ倒れることと同義と解釈される。つまり, 共鳴条件が達成されると \mathbf{M} は円運動し

て 90° 倒れる (このとき照射したパルスを 90° パルスという)。 \mathbf{M} が回転する角度 θ は, 角速度 ω_1 とパルス照射時間 t_p により,

$$\theta = \omega_1 t_p = 2\pi\nu_1 t_p = \gamma B_1 t_p \dots\dots\dots (8)$$

となる {図 2(a), 磁化の運動に関する詳細は次項参照}。

ラジオ波を t_p 時間照射して磁化 \mathbf{M} が 90° 倒れた場合, 式(8)に $\theta = \pi/2$ を代入して整理すると $\nu_1 = 1/4t_p$ になる。例えば, 90° パルスの長さが $5 \mu\text{s}$ の場合には, $\nu_1 = 1/(4 \times 5 \times 10^{-6}) = 50 \times 10^3 \text{ s}^{-1} = 50 \text{ kHz}$ となる {すなわち, $\nu_1 (\text{kHz}) = 250/t_p (\mu\text{s})$ の関係となる}。この値は, 中心周波数から励起効率が 90% となる周波数との差を表している {図 1(b)の点線と青色の曲線の交点}。つまり, 式(7)の sinc 関数部分に $\nu_0 - \nu = 50 \text{ kHz}$ と $t_p = 5 \times 10^{-6} \text{ s}$ を代入した場合,

$$\begin{aligned} & \frac{\sin(\pi(\nu_0 - \nu)t_p)}{\pi(\nu_0 - \nu)t_p} \\ &= \frac{\sin(\pi \times 50 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-6})}{\pi \times 50 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-6}} = \frac{\sin \pi/4}{\pi/4} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{4}{\pi} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \approx 0.9 \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

と求められるのである。このことは, $5 \mu\text{s}$ の 90° パルスは, 中心周波数から $\pm 50 \text{ kHz}$ の範囲を 90% 以上の効率で磁化を励起できるという意味を表す。実際には, 99.9% 程度の励起効率となる範囲までを観測幅に設定するが, 照射ラジオ波の強さとして, 式(8)から求められる ν_1 値を記述したり述べたりする。つまり, どのぐらいのパワーでラジオ波を照射したのか? という質問に対して, 「50 kHz のパワー (= 90° パルスの長さが $5 \mu\text{s}$ となるパワー)」などと答える。

3 シグナルの形：フーリエ変換法とプロック方程式

パルスにより励起された磁化は, 時間とともに元の熱平衡状態に戻る。パルス NMR 法による信号観測では, パルスにより xy 平面に倒された磁化の時間変化を電気信号として捉える。この時間変化は, 磁化が指数関数的に減衰していく過程 (FID) であり, 熱平衡状態に戻る過程とは異なる。巨視的磁化として位相がそろった磁化の核スピン同士の位相の乱れが主原因であり, T_2 緩和と呼ばれる。一方, 熱平衡状態に戻る過程は T_1 緩和と呼ばれる。熱平衡状態において xy 平面上に磁化が存在することはないから, 必ず $T_1 \geq T_2$ が成り立つ。

パルス NMR 法により観測される FID 信号は, 指数関数的に T_2 緩和していく磁化である。さらに, 化学シフト ($\nu_{\text{CS}} = \nu_0 + \Delta\nu$) により中心周波数からずれた FID 信号は, そのずれた分 ($\Delta\nu$) 振動する (ν_0 で座標が回

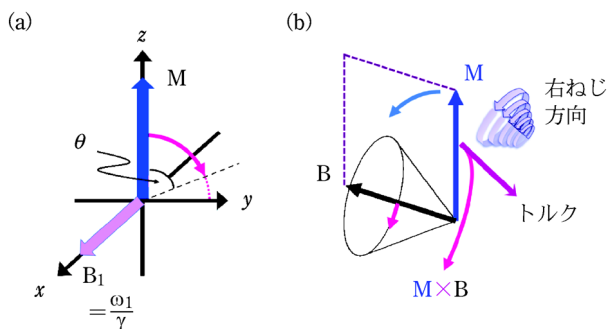


図 2 (a) : x 軸方向に B_1 の強さのラジオ波を照射したときの回転座標系における巨視的磁化 \mathbf{M} の倒れる方向 (赤矢印) と倒れた角度 θ , (b) : 外積 ($\mathbf{M} \times \mathbf{B}$) の定義 {ベクトル \mathbf{M} と \mathbf{B} の外積により (右ねじ (右回転) 方向 : \mathbf{M} から \mathbf{B} へ青矢印で回転する方向) 生ずるトルク $\mathbf{M} \times \mathbf{B}$ の方向と \mathbf{M} の回転方向 (赤矢印) を示している}

*2 t の範囲を $0 \leq t \leq t_p$ とすると,

$$F(\nu) = B_1 \int_0^{t_p} e^{2\pi i(\nu_0 - \nu)t} dt = \frac{B_1}{2\pi i(\nu_0 - \nu)}$$

$$\times \{e^{2\pi i(\nu_0 - \nu)t_p} - 1\} = \frac{B_1 \sin(\pi(\nu_0 - \nu)t_p)}{\pi(\nu_0 - \nu)} \times e^{-i\pi(\nu_0 - \nu)t_p}$$
 となり, sinc 関数がさらに指数関数で振動する。

転する回転座標系で観測)。したがって、次式(10)で表される関数のFID信号 $f(t)$ が観測される(y軸方向から観測)。

$$f(t) = M \cdot \cos(2\pi\Delta\nu t) \cdot e^{-t/T_2} \dots\dots\dots(10)$$

式(6)のフーリエ変換を行えば、周波数軸のNMR信号{スペクトル, 式(11)}となる。

$$\begin{aligned} F(\nu) &= M \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi\Delta\nu t) \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{-2\pi i\nu t} dt \\ &= \frac{M}{2} \int_0^{\infty} e^{-(1+2\pi i(\nu-\Delta\nu)T_2/2)t} dt \\ &\quad + \frac{M}{2} \int_0^{\infty} e^{-(1+2\pi i(\nu+\Delta\nu)T_2/2)t} dt \\ &= \frac{0.5MT_2}{1+4\pi^2(\nu-\Delta\nu)^2T_2^2} \\ &\quad - i \frac{0.5M \cdot 2\pi(\nu-\Delta\nu)T_2^2}{1+4\pi^2(\nu-\Delta\nu)^2T_2^2} \\ &\quad + \frac{0.5MT_2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} \\ &\quad - i \frac{0.5M \cdot 2\pi(\nu+\Delta\nu)T_2^2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

ここで、フーリエ変換の時間 t の区間が $-\infty$ から 0 の間は磁化が存在しないため、 $f(t)=0$ である。実数部の関数形 $1/(1+\nu^2)$ は吸収波形であり{図3(a, c)}、虚数部の $\nu/(1+\nu^2)$ は分散波形である{図3(b, d)}。すなわち、式(11)は $\nu=\pm\Delta\nu$ の位置に二つのピークが存在する式となっている。観測している我々が目にするのは実数部であるが、パルス照射してFID信号を受信しフーリエ変換をすれば、強度が $0.5M$ の二つのピー

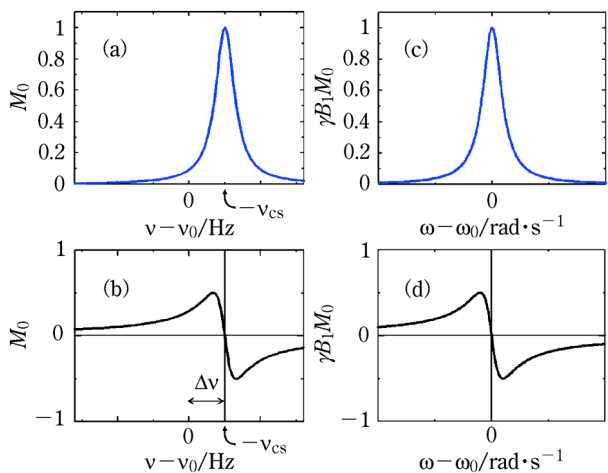


図3 (a) : $\Delta\nu=(\nu_{CS}-\nu_0)$ で振動するFIDをフーリエ変換して得られる実数部のスペクトル, (b) : 虚数部 { $\Delta\nu$ だけ off-resonance にピークが観測される (NMRの横軸は右側が低周波数)}, (c) : Bloch方程式から得られた M_y の on-resonance ($\omega=\omega_0$) の信号, (d) : 虚数部 M_x を表す (ただし, $T_2=1$ s とした)

クが出現することを式(11)は物語っている。しかし、実際にパソコン画面に現れるピークは一つである。なぜか? 実は、どちらかがフーリエ変換で現れる偽ピークだからであり、実際の処理では偽ピークを除去しているからである。では、どのようにして除去しているのだろうか?

NMR現象をベクトルモデルで説明する場合、 $\pm\Delta\nu$ の位置に観測される二つのピークは、y軸方向に倒された巨視的磁化のxy平面上の回転方向の違いとして説明される。したがって、x軸から観測されるsin波の1周期の位相から右回転か左回転かは判断できる。ここでsin波のFID信号をフーリエ変換してみると、

$$\begin{aligned} F(\nu) &= M \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \sin(2\pi\Delta\nu t) \cdot e^{-t/T_2} \cdot e^{-2\pi i\nu t} dt \\ &= i \cdot \left[-\frac{0.5MT_2}{1+4\pi^2(\nu-\Delta\nu)^2T_2^2} \right. \\ &\quad + i \frac{0.5M \cdot 2\pi(\nu-\Delta\nu)T_2^2}{1+4\pi^2(\nu-\Delta\nu)^2T_2^2} \\ &\quad + \frac{0.5MT_2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} \\ &\quad \left. - i \frac{0.5M \cdot 2\pi(\nu+\Delta\nu)T_2^2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} \right] \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

となる。式(12)は、正負の強度で $\pm\Delta\nu$ の位置に二つのピークが出現することを示している。偽ピークが負の強度となるので、cos波のフーリエ変換とsin波のフーリエ変換との和を求めると、偽ピークは0に、本来のピークは強度 M となって1本のピークとなる。sin波のフーリエ変換の場合には、cos波に対して虚数部(虚数は観測できないので 90° 位相がずれている信号を虚数部とする)を実際のピーク波形とする。つまり、式(11)と式(12)の[]内の和を求めて式(13)を得る。

$$\begin{aligned} F(\nu) &= \frac{T_2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} M \\ &\quad - i \frac{2\pi(\nu+\Delta\nu)T_2^2}{1+4\pi^2(\nu+\Delta\nu)^2T_2^2} M \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

式(13)の実数部の関数形は、一般にローレンツ曲線と呼ばれる{図3(a)}。

次に、この関数形とBloch方程式から得られるNMR信号の形が同じであることを証明しよう。Bloch方程式は、ベクトルモデルを用いた場合の磁化の運動を表した古典的な運動方程式であり、周波数掃引により得られるNMR信号を与える。式(14)に示したように、巨視的磁化ベクトル \mathbf{M} と磁場 \mathbf{B} との運動($d\mathbf{M}/dt$)は外積で表される(記述を簡略化するため $\mathbf{M}(t)$ を \mathbf{M} とした)。式(14)の外積は、磁化 \mathbf{M} が磁場 \mathbf{B} から受けるトルク(力)とその方向を表し{図2(b)}、 \mathbf{M} を \mathbf{B} の方向へ右回転した場合の右ねじの進行方向に \mathbf{M} が力を受けて、

倒れることを意味する。 \mathbf{B} から見ると \mathbf{M} は \mathbf{B} の順方向に対して左回転して xy 平面に倒れる (図2)。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{B} \dots\dots\dots (14)$$

この式中の磁場 \mathbf{B} は、静磁場 \mathbf{B}_0 とラジオ波磁場 \mathbf{B}_1 の両方の和であるが、図2(a)の状態を考えるために回転座標系に変換する。角速度 ω_0 で回転する回転座標系に変換することで、磁化に対する静磁場の影響を考慮せずに済む。実験室座標系の式(14)は、 ω を回転ベクトルとすれば、回転座標系上の磁化の運動 ($\partial \mathbf{M} / \partial t$) と回転運動 ($\omega \times \mathbf{M}$) の和として表せる。したがって、回転座標系上の磁化の運動 $\partial \mathbf{M} / \partial t$ は

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M} = \frac{d}{dt} \mathbf{M} - \omega \times \mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\omega}{\gamma} \right) \dots\dots\dots (15)$$

となる。実際は、磁化は熱平衡状態へ戻るため、緩和項を考慮する必要がある。 T_1 緩和と T_2 緩和を考慮すると式(15)は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\omega}{\gamma} \right) - \frac{M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \mathbf{k}}{T_1} \dots\dots\dots (16)$$

となる。ここで $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ は単位方向ベクトル。式(16)をデカルト座標の各 x, y, z 成分に分けて記述してみると^{*3}、

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x = \gamma \cdot (M_y B_z - M_z B_y) + (M_y \omega_z - M_z \omega_y) - \frac{M_x}{T_2} \dots\dots\dots (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_y = \gamma \cdot (M_z B_x - M_x B_z) + (M_z \omega_x - M_x \omega_z) - \frac{M_y}{T_2} \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_z = \gamma \cdot (M_x B_y - M_y B_x) + (M_x \omega_y - M_y \omega_x) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \dots\dots\dots (19)$$

となる。今、 x 軸方向からラジオ波を照射したとすると、 $\gamma > 0$ で、 $\gamma B_z = \gamma B_0 = -\omega_0$, $\gamma B_x = \gamma B_1 = -\omega_1$, $B_y = 0$, 回転ベクトル ω の成分は z 軸回りの回転のみなので、 ω_x

*3 $\mathbf{M} \times \mathbf{B} = (M_x \ M_y \ M_z) \times (B_x \ B_y \ B_z)$

$$= \begin{pmatrix} M_x & M_y & M_z & M_x \\ B_x & B_y & B_z & B_x \end{pmatrix}$$

として、 (i, j, k) の各成分は、赤矢印の積から青矢印の積を引いた値を、真ん中、3番目、最初と並べた順となる。つまり、 i 要素は $M_y B_z - M_z B_y$, j 要素は $M_z B_x - M_x B_z$, k 要素は $M_x B_y - M_y B_x$ となる。

$= \omega_y = 0$, $\omega_z = \omega$ と置ける (符号は回転方向を表し、マイナスは左回転。例えば図2(a)のように、 B_1 を x 方向の正方向へ照射した場合、磁化は y 方向の正方向に倒れるので、 B_1 から見ると左回転する)。式(17)~(19)は、

$$\frac{\partial}{\partial t} M_x = (\omega - \omega_0) M_y - \frac{M_x}{T_2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_y = -(\omega - \omega_0) M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \dots\dots\dots (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_z = \omega_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \dots\dots\dots (22)$$

と書き直される。観測されるスペクトル (磁化) は、式(20)~(22)をそれぞれ0と置いたとき (定常状態、 $t = \infty$ のとき) の解である。式(20)~(22)より M_y (実数部) を求めると、

$$M_y = \frac{-\omega_1 T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0 \dots\dots\dots (23)$$

となる。掃引するラジオ波の強度は、強すぎると磁化が飽和してしまい0となる。強すぎない条件は $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ であり、したがって式(23)は

$$\begin{aligned} M_y &= \frac{-\omega_1 T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} M_0 \\ &= \frac{T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \gamma B_1 M_0 \\ &= \frac{T_2}{1 + 4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 T_2^2} \gamma B_1 M_0 \dots\dots\dots (24) \end{aligned}$$

となる。この式は中心周波数上 (on-resonance, $\omega = \omega_0$) で観測される信号を表しているが {図3(c)}, 信号の形は式(13)の実数部と同じである。このことは、パルスNMR法で観測されるスペクトルは、Bloch方程式が想定しているCW法と同じスペクトルの形状を与えることを示している。

4 緩和とNOE

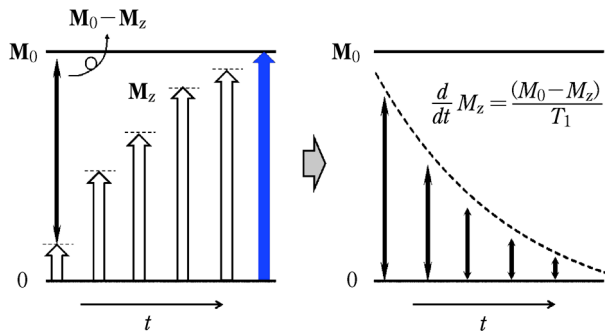
z 軸方向の磁化 $\{M_z(t) \equiv M_z\}$ の時間変化は、熱平衡状態の磁化 M_0 と励起して t 秒経った後の z 軸方向の磁化 $M_z(t)$ との差に比例する (図4)。 z 軸方向の磁化の運動だけに注目すれば、

$$\frac{d}{dt} M_z = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \dots\dots\dots (25)$$

となる。式(25)は容易に解け、

$$M_z = M_0 + \lambda \cdot e^{-t/T_1} \dots\dots\dots (26)$$

となる。ここで λ は初期条件 (実験条件) から定まる定数である。inversion-recovery法 (反転回復法, $180^\circ - t - 90^\circ$ パルス) で T_1 の測定を行ったとすると、初期条



熱平衡値 M_0 と磁化 M_z との差が時間 t に対して指数関数的に減衰する。

図4 磁化 M_z が時間 t で熱平衡状態に戻る様子を模式的に示した図(左)と、熱平衡値 M_0 と磁化 M_z との差を時間 t に対してプロットした図(右)

件 ($t=0$) は $M_z(0) = -M_0$ であるから $\lambda = -2M_0$ となり、 M_z は

$$M_z = M_0 \cdot (1 - 2e^{-t/T_1}) \dots\dots\dots (27)$$

と求まる。

さて、式(25)は ^1H の場合には成立する(ここでは強い同種核間の相互作用は考えない)が、 ^{13}C の場合はどうだろうか? ^1H から見た場合には ^{13}C は1%しか存在しないので、99%が ^1H - ^{12}C 結合となり ^1H - ^{13}C 結合は無視できる。一方、 ^{13}C から見ると、 ^1H の天然存在比がほぼ100%であるため ^{13}C - ^1H の結合は100%存在する。したがって ^{13}C のNMR緩和は異種核(^{13}C と ^1H)の2スピン系として考える必要がある。2スピン系のエネルギー準位は、 $I=1/2$ の核種の場合、一つのスピンの $m = -1/2$ と $1/2$ の2種類のエネルギー状態として存在するので、4種類のエネルギー準位が存在する{図5(a)}。

^{13}C 磁化 M_C の緩和は、 β 状態から α 状態に緩和する1量子遷移 W_{1C} が通常起こる過程となるが、全体としてみると1量子遷移である W_{1C} (二つ存在)、2量子遷移である W_2 、0量子遷移である W_0 の3種類の遷移によって β 状態から α 状態に緩和する。また、2量子遷移の W_2 と0量子遷移の W_0 は ^1H スピンも反転してしまう。特に W_0 は、 ^1H スピンから見ると ^{13}C スピンの β 状態から α 状態に戻るとき、逆に α 状態から β 状態になる。したがって ^{13}C 磁化の静磁場方向への緩和は、熱平衡状態 (M_{C0}) からのずれ ($M_C - M_{C0}$) に対して $\rho_C = W_0 + 2W_{1C} + W_2 = 1/T_{1C}$ が係数として働き、 ^1H 磁化の平衡値 M_{H0} からのずれ ($M_H - M_{H0}$) に対しては交差緩和項 $\sigma_{CH} = W_2 - W_0$ が係数として働く(ここで σ_{CH} は ^1H スピンから ^{13}C スピンへの交差緩和を表す)。したがって、 ^{13}C スピンのトータルとしての ^{13}C 磁化の時間変化は、

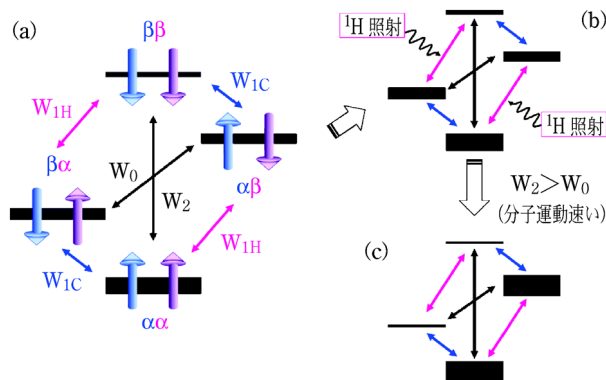


図5 (a) : 2スピン系 (^1H と ^{13}C)のスピンの状態(占有数は線の太さで模式的に表している)と遷移確率 W の模式図, (b) : ^1H ラジオ波照射で ^1H スピンの占有数差を0にする様子, (c) : 分子運動が速い時の ^1H ラジオ波照射で生じる占有数の様子 (^1H スピンの占有数差 ($\leftarrow \rightarrow$) は0となり、 ^{13}C の占有数の差 ($\leftarrow \rightarrow$) が大きくなる)

$$\frac{dM_C}{dt} = -\rho_C(M_C - M_{C0}) - \sigma_{CH}(M_H - M_{H0}) \dots\dots\dots (28)$$

となる。 ^1H 磁化の時間変化に対しても同様に次式(29)が得られる。

$$\frac{dM_H}{dt} = -\rho_H(M_H - M_{H0}) - \sigma_{HC}(M_C - M_{C0}) \dots\dots\dots (29)$$

通常、天然存在比を考慮して ^{13}C から ^1H への交差緩和項を $\sigma_{HC} = 0$ とすることが多い{つまり式(25)と同じ}。

今、 ^1H 核にラジオ波照射(^1H デカップリング)をして、 ^{13}C 信号を測定する場合を考えよう。 $t=0$ で ^1H をラジオ波照射し、 ^{13}C 信号の取得中と待ち時間の間照射し続けるとすると{通常の ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ 実験、図5(b)}、 ^1H 磁化は時間に関係なく α と β の占有数に差が無くなり{飽和、図5(c)}、 $M_H(t) = M_H(0) = 0$ が成り立つ。このような状態になると、 ^{13}C の α と β の占有数は逆に増大{図5(c)}し、 ^{13}C 磁化の強度は大きくなる。この ^{13}C 磁化の増大について調べてみよう。 ^{13}C の定常状態($t = \infty$, $dM_C/dt = 0$ が成り立つ)の磁化を解いてみる。式(28)に $M_H(t) = 0$ を代入して $dM_C/dt = 0$ とおくと、

$$\frac{dM_C}{dt} = -\rho_C(M_C - M_{C0}) + \sigma_{CH}M_{H0} = 0$$

$$\rho_C(M_C - M_{C0}) = \sigma_{CH}M_{H0} = \sigma_{CH}M_{C0} \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \dots\dots\dots (30)$$

となる。したがって M_C は

$$M_C = M_{C_0} + \frac{\sigma_{CH}}{\rho_C} M_{H_0} = M_{C_0} \left(1 + \frac{\sigma_{CH} \gamma_H}{\rho_C \gamma_C} \right) = M_{C_0} (1 + \eta) \dots \dots \dots (31)$$

となり、元の M_{C_0} の $(1 + \eta)$ 倍になることがわかる。 $1 + \eta$ を NOE と言う。

スピン状態間の遷移確率 W は、スペクトル密度関数 $J(\omega)$ により記述されるが、 $J(\omega)$ が単一の回転相関時間 (τ) で規定される場合²⁾、NOE は

$$\text{NOE} = 1 + \eta = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \left[\left\{ \frac{6\tau}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau^2} - \frac{\tau}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau^2} \right\} / \left\{ \frac{\tau}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_C^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau^2} \right\} \right] \dots \dots \dots (32)$$

と書き表される。通常、溶液中の分子運動は非常に速く、 $(\omega_H + \omega_C) \tau \ll 1$ が成り立つので、式(32)から、

$$\text{NOE} = 1 + \eta = 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \dots \dots \dots (33)$$

となる。 ^{13}C と ^1H の γ 値から ($\gamma_H/\gamma_C=3.977$)、分子運動が非常に速い場合には NOE は 2.988 と求められる {図 5(c) の状態}。したがって、 $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 実験では ^{13}C の強度が最大約 3 倍増大する。逆に分子運動が非常に遅い場合 ($\omega_C \tau \gg 1$) には、 $R = \gamma_H/\gamma_C = \omega_H/\omega_C$ とおいて式(32)を変形すると、

$$\text{NOE} = 1 + \eta = 1 + R \times \left[\frac{6(R-1)^2 - (R+1)^2}{(R+1)^2 + 3(R-1)^2(R+1)^2 + 6(R-1)^2} \right] \dots \dots \dots (34)$$

と置き、 $R=3.977$ を代入して NOE は 1.153 と求められる。以上のことより $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 実験では、 ^{13}C の信号強度は分子運動の速さに応じて 1.153~2.988 倍の間で増大することになる。

さて、 $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 実験で inversion-recovery 法を用いて T_1 の測定を行った場合の ^{13}C 磁化の時間変化を考えてみよう。式(28)と(30)から、

$$\frac{dM_C}{dt} = -\rho_C(M_C - M_{C_0}) + \rho_C \cdot \eta \cdot M_{C_0} \dots \dots \dots (35)$$

となる。 $d/dt=D$ と置いて演算子法を用いると式(35)は、

$$(D + \rho_C)M_C = \rho_C(1 + \eta)M_{C_0} \dots \dots \dots (36)$$

と変形される。式(36)の一般解は*4、

$$M_C = \lambda \cdot e^{-\rho_C t} + M_{C_0}(1 + \eta) \dots \dots \dots (37)$$

である。ここで λ は初期条件により求まる定数。 $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 実験における 180° パルス直後の ^{13}C 磁化の初期値 $M_C(0)$ は、NOE により磁化が増大し、 $M_C(0) = -(1 + \eta)M_{C_0}$ となるので、式(37)は

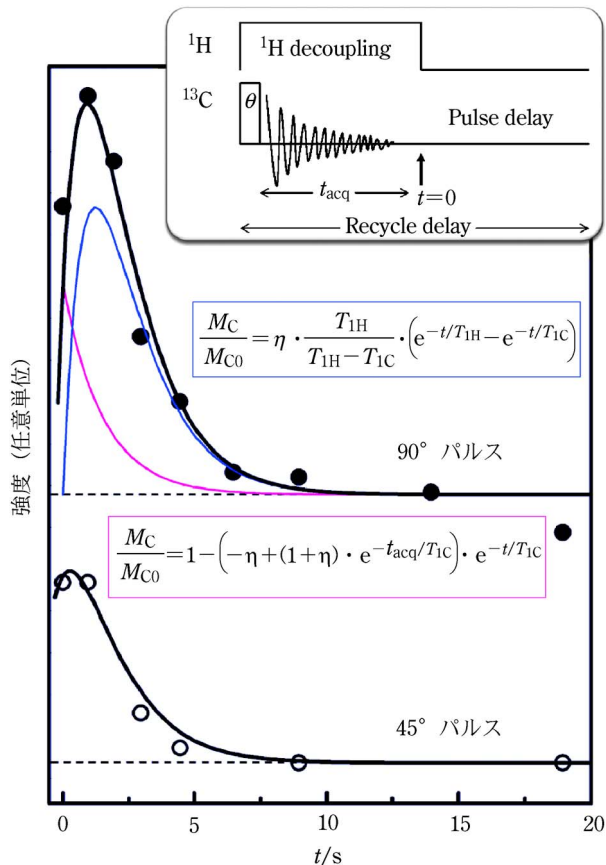
$$M_C = (1 + \eta)M_{C_0} - 2M_{C_0}(1 + \eta)e^{-\rho_C t} = (1 + \eta)M_{C_0} \cdot (1 - 2 \cdot e^{-t/T_1C}) \dots \dots \dots (38)$$

となる。この式は式(27)と同じであるが、NOE の分だけ磁化の強度が増大する。

NMR は定量性にも優れているが、定量性を議論するためには、磁化は励起後、熱平衡状態に戻る必要がある。熱平衡状態に戻るためには、次のパルスを照射するまでの待ち時間 (pulse delay) を最低でも $5T_1$ 以上に設定する。待ち時間を $5T_1$ に設定した場合、磁化は 99.32 % まで回復する {式(26)で 90° パルスの場合 $\lambda = -1$ となり、 $t=5T_1$ を代入。式(27)では 98.65 %}。より精度を要求する定量 NMR の場合には、 T_1 の 7~10 倍の待ち時間 (磁化の回復率は $t=7T_1$ で 99.90 %、 $t=10T_1$ で 99.99 %) を必要とする。しかし、 $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ 実験では NOE の効果が官能基ごとに異なることから、通常の ^{13}C NMR スペクトルでは定量性の議論は困難である。そのため、 ^{13}C NMR 法で定量性を持たせるために、FID の取り込みの時間 (t_{acq}) だけ ^1H ラジオ波照射を行い、待ち時間では行わないという実験を行う (inverse gated ^1H decoupling 法、図 6 中のパルスプログラム参照)。この場合、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ のスピン結合によるピーク分裂を回避し、NOE による磁化の増大をなくすることができる (待ち時間に照射することで NOE が発生するため)。そのため、 ^{13}C スピン数に比例したピーク強度で観測される。しかし、FID 取り込み時間 (t_{acq}) が長い場合、 ^1H ラジオ波照射により NOE が生じてしまい、定量性が損なわれることがある³⁾⁴⁾。特に、 45° パルスなどの短いパルスの場合、 $5T_1$ より短い時間の待ち時間でも大丈夫だと考えて実験をすると、実際には NOE の効果を無視できない場合もある⁵⁾。

ポリオレフィンを inverse gated ^1H decoupling 法で観測したときの、 ^{13}C 磁化強度の待ち時間依存性を見てみよう。図 6 に、実測したポリ 4 メチル 1 ペンテン (P4MP) の CH_3 基の ^{13}C ピーク強度の待ち時間依存性を示した⁵⁾。この図からわかるように、励起パルス後のピーク強度の待ち時間依存性は、待ち時間が短い時が大きく、待ち時間を長くすると平衡値に減衰していく。予

*4 $(D + \rho_C)M_C = \rho_C(1 + \eta)M_{C_0}$ の一般解は、右辺 ($g(t)$ とする) を 0 と置いた時の解 (余関数) と、 $g(t)$ と余関数との関係から求められる特解の和である。 $(D + \rho_C)M_C = 0$ の余関数は $M_C = \lambda \cdot e^{-\rho_C t}$ 。特解 (f_p) は余関数の指数部を用いて、 $f_p = e^{-\rho_C t} \int (e^{\rho_C t} g(t)) dt$ となる。



●は90°パルス、○は45°パルスで¹³C磁化を励起している。実線は(42)式を用いて描いた理論曲線。90°パルスのデータには、(42)式の前半を赤色の曲線、後半を青色で分割した曲線も示した。ただし、後半部分は M_{C0} 分をかき上げて描いている。破線は $M_C(\infty)/M_{C0}$ の平衡値1を表す。FID取り込みに1s以上かかるため、Recycle delayは上記 t に1s程度加えた値となる。(株)三井化学分析センターのご厚意により実測データを頂き作図し直した。

図6 P4MP中のCH₃基($T_{1C}=1.6$ s)の¹³Cピーク強度の待ち時間依存性(Inverse gated ¹H decoupling シーケンスにて測定、横軸はPulse delay)⁵⁾。

想される磁化の待ち時間依存性は飽和回復曲線と同様に $1 - e^{-t/T_1}$ であり、待ち時間が長くなると徐々にピーク強度が大きくなると考えられるが、実際は逆である。この現象を説明してみよう。

FID取り込み終了直後を $t=0$ とすれば、¹H磁化は飽和状態となっていることから $M_H(0)=0$ である。また、¹³Cから¹Hへの交差緩和は無視できる($\sigma_{HC}=0$)ものとして、式(29)より M_H は、

$$M_H = M_{H0} - M_{H0} \cdot e^{-\rho_H t} = M_{H0} \cdot (1 - e^{-\rho_H t}) \dots\dots\dots (39)$$

と求められる。式(39)を式(28)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{dM_C}{dt} &= \rho_C(M_C - M_{C0}) - \sigma_{CH}(M_H - M_{H0}) \\ &= -\rho_C M_C + \rho_C M_{C0}(\eta \cdot e^{-\rho_H t} + 1) \dots\dots\dots (40) \end{aligned}$$

となる。式(36)同様、演算子法を用いて式(40)を解く

と、

$$M_C = \lambda \cdot e^{-\rho_C t} + \eta \cdot M_{C0} \cdot \frac{\rho_C}{\rho_C - \rho_H} \cdot e^{-\rho_H t} + M_{C0} \dots\dots\dots (41)$$

となる。ここで λ は初期条件により求まる定数である。FID取り込み時間(t_{acq})中に、¹³C磁化 M_C が T_{1C} により z 軸方向へ戻っていくので、 $M_C(0)$ の z 軸方向の大きさ(初期条件)を、 $M_C(0)=\zeta M_{C0}$ と置くこととする。すると式(41)は、

$$\begin{aligned} \frac{M_C}{M_{C0}} &= 1 - (1 - \zeta) \cdot e^{-t/T_{1C}} \\ &+ \eta \cdot \frac{T_{1H}}{T_{1H} - T_{1C}} \cdot (e^{-t/T_{1H}} - e^{-t/T_{1C}}) \dots\dots (42) \end{aligned}$$

と変形される。ただし、 $\rho_H = 1/T_{1H}$ 、 $\rho_C = 1/T_{1C}$ を使って式を変形した。 t_{acq} 中の z 軸の¹³C磁化の回復は式(26)と同じ形となる。90°パルス直後の z 軸成分は0であり、 t_{acq} 後ではNOEの効果を考慮して、 $\zeta = (1 + \eta) - (1 + \eta) \cdot \exp(-t_{acq}/T_{1C})$ となる。45°パルスの場合、パルス直後の z 軸成分は $\sqrt{2}/2 \cdot (1 + \eta) \cdot M_{C0}$ なので、 $\zeta = (1 + \eta) - (2 - \sqrt{2})/2 \cdot (1 + \eta) \cdot \exp(-t_{acq}/T_{1C})$ となる。

図6の実験では、90°パルスと45°パルスの2種類の励起パルスを用いている。実線は、あらかじめ求めた T_{1C} と T_{1H} 、NOEの値を式(42)に代入してシミュレーションした結果であり、実測の測定点を良く再現していることがわかる。また、測定点をより細かく設定すれば、この実験から T_{1C} と T_{1H} 、NOEを求めることも可能である。90°パルス実験の理論曲線を二つに分割して描画してみると、赤色の曲線で示した前半の $1 - (1 - \zeta) \cdot e^{-t/T_{1C}}$ 項は、通常は飽和回復($\zeta=0$)をしていく¹³C磁化が、NOEの効果で増大しているため、逆に減衰してNOE前の元の平衡値へ近づく様子を示している。また、青色の曲線で示した後半の3項目は、¹³Cと¹Hの磁化の緩和時間の差に応じて変化する¹³C磁化の強度変化を表す。

FIDの取り込み後、¹Hラジオ波照射を停止すると、¹H磁化は式(39)に従って熱平衡状態に戻る。したがって、NOEを確実に除去するためには、FID取り込み後、次のパルス照射までの時間(pulse delay)、最低でも $5T_{1H}$ 待つ必要がある。定量性を求めるためには、¹³C磁化も熱平衡状態に戻る必要があるため、実験の繰り返し時間(recycle delay:1回の積算にトータルにかかる時間。図6中のパルスシーケンス参照)は少なくとも $5T_{1C}$ 以上でなければならない(赤色の曲線)。用いたP4MPのCH₃基の T_{1C} は1.6s、 T_{1H} は1.0sである。図6から、パルス長に関係なく磁化がNOE前の元の平衡値に戻るためには、少なくとも $10T_{1H}$ 程度待たないと、inverse gated ¹H decoupling ¹³C NMRスペク

トルの場合でも定量性を議論できないと言える⁵⁾。一般に、第3項(青色の曲線)が0になると平衡値になるので、長い方の T_1 の5倍以上を pulse delay に設定することで、inverse gated ^1H decoupling ^{13}C NMR スペクトルで定量性を議論できる。

5 おわりに

NMR 共鳴条件、パルス、フーリエ変換、緩和、NOE と、NMR 法の基礎的な事柄について、数式を紐解きながら説明した。普段何気なく設定しているパラメーターも、このようなバックグラウンドを知ることによって理解しながら実験できると思う。NMR 法をさらに深く知りたい方は、「広がる NMR の世界」の最終章に挙げた推薦図書をご覧くださいいただければと思う⁶⁾。この入門講座が、これからのより良い NMR スペクトルの測定の一助になることを願う。

文 献

- 1) J. F. James : "A student's Guide to Fourier Transforms with applications in physics and engineering", (1995), (Cambridge

University Press, New York).

- 2) 齊藤 肇, 安藤 勲, 内藤 晶 : "NMR 分光学—基礎と応用—", 第5章, (東京化学同人).
- 3) J. H. Noggle, R. E. Schirmer : "The Nuclear Overhauser Effect", Chapter 6 (1971), (Academic Press, Inc., New York and London).
- 4) D. T. Okamoto, S. L. Cooper, T. W. Root : *Macromolecules*, **25**, 3031 (1971).
- 5) 茂呂ふみか, 佐藤浩子, 恩田光彦 : 第52回 NMR 討論会講演要旨集, p. 156 (2013).
- 6) 浅野敦志 : "広がる NMR の世界", 朝倉哲郎編著, p. 170 (2011), (コロナ社).



浅野敦志 (Atsushi ASANO)

防衛大学校応用科学群応用化学科 (〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20)。北海道大学大学院理学研究科高分子学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》複合高分子材料, エラストマー材料の固体 NMR 法を用いた構造解析。《主な著書と出版社名》"広がる NMR の世界-40 人の研究者からの熱いメッセージ" (共著) (コロナ社)。《趣味》将棋鑑賞。
E-mail : asanoa@nda.ac.jp

新刊紹介

有害物質分析ハンドブック

鈴木 茂・石井善昭・上堀美和子・
長谷川敦子・吉田寧子 編集

本書は、有害物質分析の知識・経験のある人が身近にいない、または教えてもらう機会がない方が、豊富な知識・経験的知見を持った技術者・研究者から集めた分析のコツを知ることができるハンドブックである。そのため、有害物質の現行の分析方法に関する解説だけでなく、方法の背景にある原理、さらには新しい分析方法開発に取り組むためのノウハウが述べられている。内容・構成は、本書の活用方法、有害物質分析方法(定量編)、有害物質分析方法(定性編)、有害物質分析の知恵

袋となっており、「活用方法」では対象物質の構造、オクタノール/水分配係数 (P_{ow}) および分析対象媒体に基づいた分析シナリオの描き方が示されている。「分析方法(定量編)」では新しい分析方法開発の参考となるよう P_{ow} が高い順に掲載されており、「分析方法(定性編)」では有害物質のスクリーニング方法と未知の有害物質を検索する最新の方法が紹介されている。「知恵袋」では分析方法をつくる際に役立つ分析装置や試料処理などの情報が記され、また知識・経験の断片を提供したコラムも挿入されている。近年、安全・安心な社会生活の基盤を築くために必須となっている化学物質の特定において、本書は環境中や廃棄物、食品および製品・材料に含まれる有害物質の分析方法が具体的・実践的にまとめられており、有害物質分析を担っている科学者・技術者、それを目指す大学院生や学部生などにぜひ活用していただきたい。

(ISBN 978-4-254-14095-8・B5判・283ページ・8,500円+税・
2014年刊・朝倉書店)