

MAS 用ローターの気密性テスト方法

(産総研計測フロンティア) ○林 繁信

Sealing Test of Magic-Angle-Spinning Rotors in Solid-State NMR

(Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

Shigenobu Hayashi

Several methods are proposed to check the sealing of the magic-angle-spinning (MAS) rotor: Intrusion of moisture into the MAS rotor is checked by moisture-sensitive materials. Trimethylphosphine oxide is highly hygroscopic, and its hydrated form is separately observed in ^{31}P MAS NMR spectra from the crystalline (anhydrous) form. The quantity of the hydrated form can be evaluated from its signal intensity. ^1H MAS NMR can monitor the hydrated form, the crystalline form, and adsorbed water independently. Gas leakage from the MAS rotor is monitored by measuring ^{129}Xe MAS NMR spectra of xenon (Xe) confined in zeolites. The Xe pressure in the gas phase is estimated from the ^{129}Xe chemical shift of Xe in zeolites. Leakage of helium (He) gas is monitored by tracing ^3He MAS NMR spectra of ^3He gas. The signal intensity is monitored as a function of time.

【序】現在多くの分野でマジック角回転法を用いた固体高分解能 NMR 測定が行われている。試料の中には、空気中の湿気や酸素と容易に反応してしまう物質もある。試料を空気中の湿気や酸素と接触しないようにする試みは古くから行われているが、試料を密封して、かつ、MAS ローターを安定に高速回転させるのは手間のかかる作業である。本研究では、MAS ローターがどの程度の気密性を持っているのかを定量的に確認する方法をいくつか提案して、実際の測定に使われている MAS ローターの気密性をテストした。潮解性物質、キセノンガス、ヘリウム-3 ガスなどを用いて、ローター内部の状態を非接触で NMR 観測することにより、気密性をテストした。

【実験】 ^{31}P 、 ^1H 、 ^{129}Xe MAS NMR 測定は、Bruker ASX400 (共鳴周波数 ^{31}P : 161.98 MHz、 ^1H : 400.13 MHz、 ^{129}Xe : 110.68 MHz) を用いて行った。 ^3He MAS NMR 測定には、Bruker ASX200 (152.46 MHz) を用いた。

【結果・考察】MAS ローターへの湿気の侵入のテストには湿気に敏感な物質を用いた。トリメチルホスフィンオキシド (TMPO; $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$) は潮解性化合物である。空气中で迅速に MAS ローターに充填して測定した ^{31}P MAS NMR スペクトルを Fig. 1A に示した。44.9 ppm と 42.0 ppm にシグナルが観測された。前者は水和物、後者は無

MAS ローター、気密性、潮解性物質、キセノン、ヘリウム

はやし しげのぶ

水結晶に帰属される。空気中では容易に水和することがわかる。真空乾燥すると 44.9 ppm のシグナルが消失した。MAS ローターに充填したまま水和物のシグナル強度の時間変化を測定することによって湿気の侵入を観測できる。Fig. 1B に乾燥試料を充填してから 48 日間後のスペクトルを示した。44.9 ppm にごくわずかのシグナルが認められるが、このシグナルは当初から存在し、水和物の増加は確認されなかった。¹H MAS NMR スペクトルからは、無水結晶、水和物、吸着水分子を区別して観測することができ、48 日後の試料において吸着水分子のわずかな増加を観測した。

ゼオライトの細孔中の Xe の ¹²⁹Xe MAS NMR スペクトルを測定することにより、MAS ローターからの気体の漏れを調べた。Fig. 2A に、Xe ガスを導入した NaY5.3 ゼオライトのスペクトルを示した。101.6 ppm にシグナルが観測された。19 日後には 100.5 ppm にシグナルがシフトした (Fig. 2C)。静止試料を用いて、¹²⁹Xe 化学シフトの気相圧依存性を測定して検量線を作成した。この検量線から、101.6 ppm、100.5 ppm のシフト値は 108.4 kPa、106.0 kPa の気相圧に相当した。19 日間で 2.4 kPa 減少したことになる。さらに、ヘリウムガスを用い MAS ローターからの漏れを調べた。MAS ローターに ³He ガスを導入して ³He MAS NMR スペクトルを測定し、シグナル強度の時間変化を追った。2 日間で約 10% のガスが流出した。

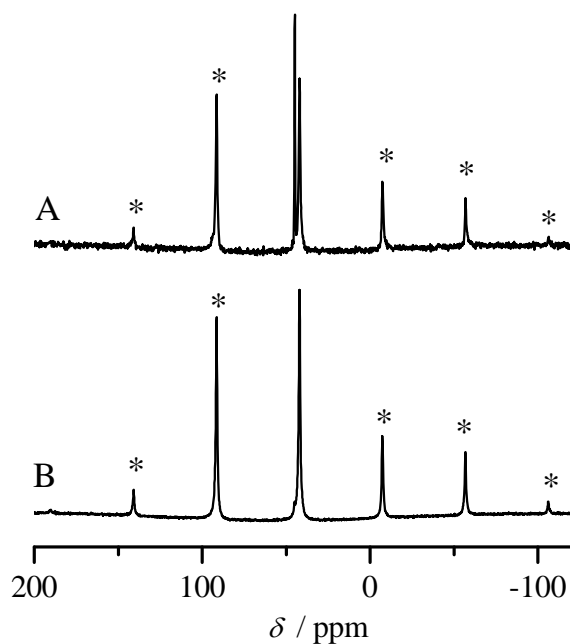


Fig. 1 ³¹P MAS NMR spectra of trimethylphosphine oxide. (A) A partially hydrated sample and (B) a sample kept in a rotor for 48 days after packing a dried sample. The marks * show spinning sidebands.

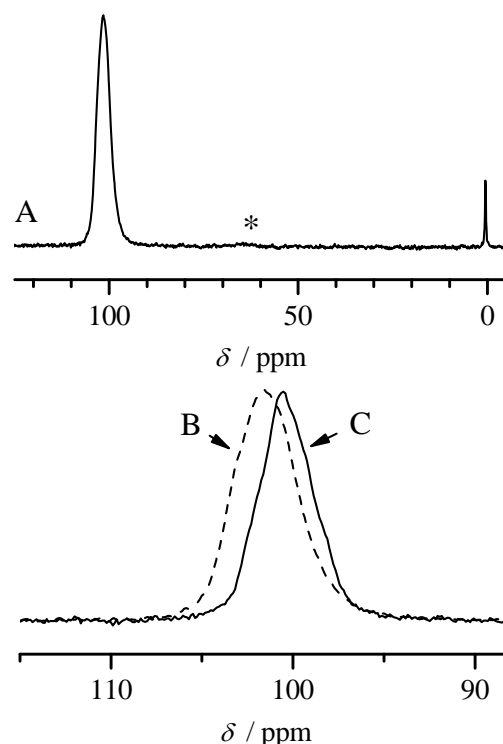


Fig. 2 ¹²⁹Xe MAS NMR spectra of NaY5.3 zeolite loaded with Xe gas; (A, B) immediately after the capping, and (C) after 19 days. The mark * shows a spinning sideband.