

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6445484号
(P6445484)

(45) 発行日 平成30年12月26日(2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日(2018.12.7)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 N 24/00 (2006.01)

GO 1 N 24/08 (2006.01)

GO 1 N 24/00 5 1 O B

GO 1 N 24/00 5 1 O E

GO 1 N 24/00 5 1 O F

GO 1 N 24/00 5 7 O H

GO 1 N 24/08 5 1 O S

請求項の数 13 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2016-95305 (P2016-95305)
 (22) 出願日 平成28年5月11日(2016.5.11)
 (65) 公開番号 特開2017-9579 (P2017-9579A)
 (43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)
 審査請求日 平成29年7月5日(2017.7.5)
 (31) 優先権主張番号 10 2015 208 850.2
 (32) 優先日 平成27年5月13日(2015.5.13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 595068254
 ブルーカー バイオスピン ゲゼルシャフ
 ト ミット ベシユレンクテル ハフツン
 グ
 Bruker BioSpin GmbH
 ドイツ連邦共和国 ラインシュテッテン
 ジルバーシュトライフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100125254
 弁理士 別役 重尚
 (74) 代理人 100118278
 弁理士 村松 聡
 (72) 発明者 デイヴィッド オーセン
 ドイツ連邦共和国 76275 エットリ
 ンゲン ヘッケッカーヴェーク 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸引装置を備えるMASステータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つのノズルを有する下部軸受(8)と、少なくとも1つのラジアル軸受(9a, 9b)とを備えており、1つの略円筒形のMASロータ(21c)が測定物質を受け入れるように設けられ、前記MASロータは、MASステータ(7)の内部の測定位置において、ガス供給装置を用いて圧縮ガスによって支持され、空気による駆動によって前記MASロータ(21c)の円筒の軸を中心にして回転され得る、NMR-MASプローブヘッド(1)用のMASステータ(7)であって、前記MASステータ(7)は、吸引管を有する吸引装置(100)を備え、

前記吸引装置(100)は、前記ガス供給装置によって導入されるガスを吸い出すように構成され、前記ラジアル軸受(9a)の下方の空間に設けられており、測定作業中に前記ラジアル軸受(9a)の下方の空間に当該MASステータ(7)の周辺の大気に対する負圧を生み出すことで、下部軸受(8)のガス流を吸引によって吸い出し、下部軸受(8)における、前記MASロータ(21c)を保持するための保持力を増大させることを特徴とするMASステータ(7)。

【請求項2】

MASステータ(7)は、0.2mm~2.5mm、好ましくは0.7mm~1.9mmの直径を有するMASロータ(21c)を受け入れるように設計されていることを特徴とする請求項1記載のMASステータ。

【請求項3】

10

20

前記吸引装置（１００）が有する前記吸引管はガスライン（１０１）であって、前記ガスライン（１０１）は、 $0.2\text{ mm}^2 \sim 100\text{ mm}^2$ 、好ましくは $1.5\text{ mm}^2 \sim 10\text{ mm}^2$ の断面を有し、前記ガス供給装置によって導入されたガスを吸い出すことを特徴とする請求項１又は２記載のＭＡＳステータ。

【請求項４】

前記吸引装置（１００）は、当該ＭＡＳステータ（７）の周辺の大気に対する $-0.1\text{ bar} \sim -1\text{ bar}$ の負圧が測定動作中に加えられることができるように設計されていることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ。

【請求項５】

前記下部軸受（８）のノズルは、 $25\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の間、好ましくは $80\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の間の内径を有することを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ。

10

【請求項６】

前記ガス供給装置は、前記下部軸受（８）にただ１つの単一のノズルを備えており、前記ノズルは、圧力ガス軸受のためのガス及び動作時に前記ＭＡＳロータを回転させるための空気による駆動部のためのガスを共通に供給することを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ。

【請求項７】

測定動作中に測定物質を所定の動作温度に保つことができるガスを前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）へと供給するためのさらなる装置が設けられることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ。

20

【請求項８】

ＭＡＳステータ（７）は、ＭＡＳ角度を調節するために回転可能に配置されていることを特徴とする請求項１乃至７のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ。

【請求項９】

請求項１乃至８のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ（７）を備えるプローブヘッド（１）であって、

ＭＡＳロータ（２１ａ～２１ｃ）の前記ＭＡＳステータ（７）への供給及びＭＡＳロータ（２１ａ～２１ｃ）排出のための搬送ライン（１０）を有している空気式のサンプル交換システムが設けられていることを特徴とするプローブヘッド（１）。

30

【請求項１０】

前記吸引装置（１００）がオフにされているとき、前記下部軸受（８）のノズルは前記空気式のサンプル交換システムの構成要素であり、これによって前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）を前記ＭＡＳステータ（７）から排出することができることを特徴とする請求項９記載のプローブヘッド。

【請求項１１】

請求項１乃至８のいずれか１項に記載のＭＡＳステータ（７）を備えるプローブヘッド（１）を動作させるための方法であって、

前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）を前記ＭＡＳステータ（７）内に位置させた後、はじめに前記吸引装置（１００）が、圧縮ガスが前記下部軸受（８）へと供給される前に始動せられ、前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）を前記ステータ内にとどめてより振動のない方法で回転させることを特徴とする方法。

40

【請求項１２】

測定物質を有する前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）が、ＮＭＲ測定の終了後に前記ＭＡＳステータ（７）内の測定位置から取り出され、前記吸引装置（１００）の負圧の生成がオフにされるのに対し、前記ガス供給装置は前記下部軸受（８）へと圧縮ガスを供給し、前記ラジアル軸受（９ａ）の下方の空間において、前記ＭＡＳロータ（２１ｃ）を測定位置から排出するための過圧を形成することを特徴とする請求項１１記載の方法。

【請求項１３】

$0.2\text{ mm} \sim 2.5\text{ mm}$ 、好ましくは $0.7\text{ mm} \sim 1.9\text{ mm}$ の直径を有するＭＡＳ口

50

ータ(21c)が使用されることを特徴とする請求項11又は12記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、核磁気共鳴(NMR)マジック角回転(MAS)プローブヘッド用のMASステータに関し、少なくとも1つのノズルを有する下部軸受と、少なくとも1つ、特に正確には2つのラジアル軸受とを備えており、略円筒形のMASロータは測定物質を受け入れるように設けられ、MASロータは、MASステータの内部の測定位置において、ガス供給装置を用いて圧縮ガスによって支持され、空気による駆動によってMASロータの円筒の軸を中心にして回転され得るMASステータに関する。

10

【背景技術】

【0002】

この形式のNMR-MASプローブヘッドは、特許文献1に開示されている。

【0003】

核磁気共鳴(NMR)分光法は、特に試験サンプルの化学組成を決定するための計器による分析の方法である。ここで、高周波(RF)パルスが強力な静磁場内に配置された試験サンプルに照射され、サンプルの電磁反応が測定される。

【0004】

固体NMR分光法においては、異方性の相互作用に起因するスペクトル広がりを軽減するために、通常は、NMRサンプルが、分光測定の際に静磁場に対して約54.74°のいわゆる「マジック角」という位置において回転させられる(「MAS」=マジック角回転)。この目的のため、サンプルは、MASロータに充てんされる。MASロータは、1つ又は2つのキャップによって閉じられる円筒形の管であり、上側のキャップには、羽根要素(「小さなインペラ」)が設けられる。

20

【0005】

ロータについて、2つの変種が存在する：

1.ロータは、止まり穴を有する。開いている側は、上述のキャップによって閉じられる。

2.ロータは、貫通穴を有する。これらは主として、いわゆる「小型システム」である。上部に上述のキャップを有し、(少なくとも本出願の出願人、すなわちBrukerグループ会社のロータの場合には)平坦な底部を有する下部用のキャップをさらに有する。

30

【0006】

MASロータはMASステータ内に配置され、MASロータは、羽根要素を介してガス圧によって駆動されて回転する。MASロータとMASステータとからなる物はMAスタービンと呼ばれる。

【0007】

NMR測定の際に、MAスタービンは、NMR-MASプローブヘッド内に配置される。プローブヘッドは円筒形の遮へい管(「管」とも略される)を備え、また通常は、ベースボックスを備える。管は、高周波(RF)電子部品、特にRF共振コイルとMAスタービンとを収容し、MAスタービンは、ベースボックスから遠ざかる方を向いた管の端部の領域に配置される。プローブヘッドの遮へい管は、一般的に、超電導磁石の垂直な室温ボアへと下方から挿入され、フック、支持体、ねじ、などを用いて位置決めされ、保持される。したがって、MAスタービンは、磁石の磁気中心に直接的に配置される。

40

【0008】

単純なプローブヘッドを使用して測定対象の物質で満たされたNMRプローブ又はMASロータを交換するためには、プローブヘッドを磁石から取り出す必要がある。すなわち、プローブヘッドを室温ボアから取り出さなければならない。この目的のために、ユーザは、磁石の下方で膝をつき、ホルダ及びケーブルの接続を外し、磁石から滑り出るプローブヘッドを回収する。プローブヘッドの取り出しも、あるいは磁石へのプローブヘッドの

50

再挿入も、プローブヘッドの金属部分、特に遮へい管に誘起される渦電流、並びにプローブヘッドの自重のために、相当な力が必要とされうる。安全上の理由で、プローブヘッドの製造業者は、プローブヘッドの取り出しを2名の人間が協働して行うことを要求している。次いで、取り出したプローブヘッドにおいて、ロータを手作業で取り換えることができる。ロータを変更する際、したがって磁石内にプローブヘッドを新たに配置する際、通常は新たなシミングが必要であり、したがってこの全体としての手順は比較的複雑になる。

【0009】

特許文献2が、磁石の内部からプローブヘッド又は試料マガジンを取り出すことなくガス圧の作用によってMASステータ内のサンプルの複数回の交換が可能であるように、プローブヘッドのMASステータの直近に位置する回転可能な試料マガジンを開示している。

10

【0010】

http://www.dotynmr.com/PDF/CryoMAS_ENC05.pdfにおいて2008年10月9日にインターネット上でアクセス可能となったENC 2005, Providence, Rhode Island, USAにおいて提示されたShevgoorらの技術ポスター「Development of a CryoMAS (登録商標) HR-MAS-MAG NMR Probe for High-field WB Magnets」, Sid Shevgoor et al., Doty Scientific, Columbia, SC, USA (非特許文献1)が、MASロータのためのリフトシステムの使用を開示している。搬送ラインが、ベースボックスから遠ざかる方を向いているプローブヘッドの管の端部へと接続され、磁石の室温ボアを通して上方に、磁石の外へと導かれている。ガス圧を使用して、MASロータを、搬送ラインを通して、磁石内に取り付けられたプローブヘッドのMASステータへと運ぶことができ、また、MASロータを、MASステータの外へと上方向にプローブヘッドから運び出すこともできる。

20

【0011】

種々のMASロータの間の迅速な交換を可能にして、これによって、さらにRF遮へいを容易にし、所定の極端な温度条件を保つために、特許文献3は、ベースボックスと、ベースボックスに取り付けられ、ベースボックスを越えて突き出している管を備えるプローブヘッドを開示している。MASロータを受け入れるためのMASステータが、管内において、ベースボックスから遠ざかる方を向いた管の端部の領域に配置されている。搬送ラインが、MASロータを空気圧によって移動させるために設けられ、搬送ラインは、管の内部においてベースボックスからMASステータへと延びている。しかしながら、この従来からの構成の前部軸受は、上述の形式の一般的なプローブヘッドと同様に、下部軸受と前部軸受との間の空間へとMASロータを挿入するための閉鎖装置を用いて閉じることができる開口を、有していない。この理由で、ロータの交換が、閉じられたプローブヘッドにおいては不可能である。

30

【0012】

特に、直径が1.9mm以下(直径1.9mm)であるMASロータは、回転を安定にするために両側において閉じられる必要がある。

40

【0013】

ロータの交換を自動化するために、上述の引用文献、すなわち特許文献1は、ロータをステータ内へと移動させることができる、NMR-MASプローブヘッドのMASロータを移動させるための搬送ラインを提案している。やはり特許文献1に開示されているように、ステータは、回転を安定にするためにロータの上側に追加の閉鎖具を備えている。下部軸受のベルヌーイ力を、ロータを所定の位置に維持するうえで充分には当てにできないため、特に2.5mm未満の直径を有するMASロータにおいて、問題が生じる可能性がある。

【0014】

50

特許文献 4 が、ガスによって駆動される NMR M A S プローブロータ（プローブ回転部分）のためのアキシヤル・ベルヌーイ・ガス軸受であって、回転成分の少ない流入物が円錐形のロータ端部を介して内部へと流れるガス軸受を開示している。円錐形の貫通流領域が、このロータ端部と円錐形のステータ軸受面との間に形成される。ここに示されているステータは、自動化されたロータの交換に特に適する。特許文献 4 は、直径が小さなロータに特に適するか否かを説明していない。ベルヌーイ軸受から排出されるガスも、開示されていない。

【 0 0 1 5 】

特許文献 5 が、測定コイルが冷却された H e フィンガによって温度制御される C r y o M A S サンプルのためのステータを開示している。しかしながら、試験サンプルを、室温範囲の周辺の温度で測定することができる。これも空気による駆動であり、したがってスピナが気密に封止され、駆動及び軸受用のガスの供給が測定の電子機器の冷却領域へと到達することがないようにされる。これを防止するために、ステータへと吹き込まれるガスは、排気システムを介して再び排出される。ガスの排出を、0.5 ~ 2 b a r の間の圧力において試験サンプルの回転挙動を最適化するように調節することができる（第 6 欄第 3 2 行目 ~ 第 3 7 行目を参照）。しかしながら、システムが、3 m m 未満という極めて小さい直径を有するロータに適するのか否か、また、適する場合はどのように適するのかが説明されていない。2 ~ 8 k H z 又は 3 0 0 H z ~ 3 0 k H z の間の回転速度も言及されているが、これは「大型の」システムを示している。実際に、小型のロータほど高い周波数で回転させられ、制限因子はロータの外周において音速である。実際に、2.5 m m のロータは約 3 5 k H z で、1.9 m m のロータは約 4 2 k H z で、1.3 m m のロータは 6 7 k H z で動作させられる。

【 0 0 1 6 】

NMR 測定中に、M A S ロータは、一般的に、摩擦損失を少なくすることによって高い回転速度を達成するために、ガス軸受を用いてステータ内に支持される。少なくとも 1 つのラジアル軸受及びアキシヤル軸受として設計された 1 つの下部軸受が、この目的のために用いられる。径方向における高いガス速度ゆえに、下部軸受は、高い動圧を静圧の低下と同時に生じさせ、これが軸方向の力、すなわちベルヌーイ力を生じさせ、これがロータをステータ内に保持し、エアクッション上で浮動させる。しかしながらこれは、実際には、直径が 2.5 m m を超える M A S ロータにおいてのみ生じる。これは実際に、すべての M A S システムに理論的に当てはまる。しかしながら、より小さいシステムにおいては確実に機能しない。これはおそらくは、ロータの質量が小さいこと、及び下部軸受の表面が小さいために保持力が小さいことに起因し、したがって対向の軸受が閉鎖具として必要とされる。

【 0 0 1 7 】

この問題は、上述の文献、すなわち特許文献 1 において、スライド機構を介して操作することができる閉鎖具を設けることによって解決されている。しかしながら、この技術的解決策は、温度が変化するときの材料の特性に起因して、特には冷却されたサンプルに関して限られた程度しか適しておらず、さらには実行及び調節に関して非常に多くのことが要求される。さらには、この構成は、特には S B（「標準ボア」）に関して限られている空間を大量に必要とする。また、垂直位置へと裏返すときに邪魔になる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 8 】

【 特許文献 1 】 独国特許第 1 0 2 0 1 3 2 0 1 1 1 0 号 B 3 明細書

【 特許文献 2 】 独国特許出願公開第 3 8 1 8 0 3 9 号 A 1 明細書

【 特許文献 3 】 独国特許第 1 0 2 0 0 8 0 5 4 1 5 2 号 B 3 明細書

【 特許文献 4 】 独国特許出願公開第 1 1 2 0 0 5 0 0 2 5 8 2 号 T 5 明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 7 , 9 1 5 , 8 9 3 号 B 2 明細書

【 非特許文献 】

10

20

30

40

50

【0019】

【非特許文献1】「Development of a CryoMAS (登録商標) HR-MAS-MAG NMR Probe for High-field WB Magnets」, Sid Shevgoor et al., Doty Scientific, Columbia, SC, USA

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

これと対照的に、本発明の根底にある目的は、上述の閉鎖手段を必要としない安定な回転の上述の形式のNMR-MASプローブヘッドを提供することにある。このシステムは、自動化可能であり、すなわちステータの上端の機械的な閉鎖具を必要とせず、磁石からヘッドを取り外す必要なく、試験サンプルの交換を可能にする。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

この目的は、上述の形式のMASステータであって、ガス供給装置によって導入されるガスを吸い出すための吸引装置が、ラジアル軸受の下方の空間に設けられ、測定作業中にラジアル軸受の下方の空間にMASステータの周辺の大気に対する負圧を生み出すことができるように設計されることを特徴とするMASステータによって達成される。

【0022】

本発明は、ステータの上端に閉鎖具を有さず、したがってステータに容易且つ容易に自動化可能な方法でロータを供給することができるNMR-MAS分光法のためのステータを提供する。

20

【0023】

注入されたガス流の吸引による抽出は、下部軸受へと向かうロータへの軸方向の力を増大させる。吸引装置によってもたらされる技術的効果は、とりわけロータの回転特性が顕著に改善される点にある。したがって、特に、より小さいロータ(2.5mm、1.9mm、1.3mm、0.7mm、あるいは0.2mm)を、閉鎖具を備えずに、極端な場合にはまさに上端が閉鎖具を有さないがゆえにロータの放出につながりかねないロータの軸方向の移動を伴うことなく、恒久的に動作させることができる。

【0024】

この理由で、閉鎖具を取り外すことなくサンプルを交換することができる。

30

【0025】

ベルヌーイ効果に起因するアキシアル下部軸受への保持力は、理論的には、小さいロータについても充分なはずである。しかしながら、実際には、例えば不均衡、上昇時の過渡プロセス、又は干渉する周波数などの動的な作用が、役割を果たす。これらの作用は、下部軸受からのロータの分離に影響を有する。より大きなロータの場合、干渉の作用は、ロータの質量が大きいことによって補填され、すなわち軸受との力の均衡がより迅速に達成される。

【0026】

本発明の好ましい実施の形態

40

ロータは、少なくとも1つのラジアル軸受によって心出しされる。ラジアル軸受は、外側からロータへと径方向にガス流を導く複数のガスノズル(一般的には、5~8個のノズル)を備える。一般に、ガスノズルは、150~300µmの直径を有する。

【0027】

さらに、システムは、平坦なロータ端部又はロータ端部へと挿入された平坦な下部キャップへと軸方向にガス流を導く下部軸受を備える。このようにして、ロータの底面への当接が防止される。同時に、外部へと流れるガスに起因して、ベルヌーイ力によってロータが所定の位置に保持される。

【0028】

本発明の利点が特に明白になる本発明のプローブヘッドの好ましい実施の形態において

50

、MASステータは、0.2mm～2.5mm、好ましくは0.7mm～1.9mmの直径を有するMASロータを受け入れるように設計されている。これまでは、このサイズ範囲のMASステータの上端に閉鎖具を設けることが必須であった。

【0029】

実際に、本発明の実施の形態は極めて有用であることが明らかになっている。本発明の実施の形態において吸引装置は、ガス供給装置によって導入されたガスを吸い出すためのガスラインを有し、ガスラインは0.2mm²～100mm²、好ましくは1.5mm²～10mm²の断面を有する。これは一般に、抽出されるガス流の体積に対して充分である。

【0030】

さらに、本発明のプロブヘッドの好ましい実施の形態において、吸引装置は、MASステータの周辺の大気に対して-0.1bar～-1barの負圧が測定動作中に加えられるような方法で設計される。好ましくは-0.2bar～-0.4barの負圧である。この理由で、例えば1.3mmのロータにとって望ましくない排出を伴わない安定な動作のために、十分に大きい保持力を達成することができる。小さな吸引圧力の利点は、吸引動作に必要な力が小さいことである。それでもなお、より大きなロータに関して、極めて滑らか且つ安定な回転挙動が得られる。

【0031】

本発明の他の好ましい実施の形態においては、MASロータのMASステータへの供給及びMASロータの排出のための搬送ラインを有する空気式のサンプル交換システムが設けられ、これも測定準備の自動化に貢献する。本発明の1つの利点は、とりわけ、特許文献3によるサンプル交換システムを、0.2mm～2.5mmの直径を有するロータについて同じ方法で利用できる点にある。これは、これまでは、上述の引用文献、すなわち特許文献1による閉鎖装置を用いなければ不可能であった。

【0032】

別の好ましい実施の形態において、プロブヘッドは、管の領域においてデュワー瓶(Dewar flask)として形成される。したがって管は、壁の間に真空を有する2重壁となるように設計される。これは、NMR測定のためのプロブヘッド内の試験サンプルの温度制御又は冷却を容易にする。閉じられた設計ゆえに、望ましくない熱の仲立ちが存在しない。

【0033】

本発明のMASステータの好都合な実施の形態の1つの種類において、下部軸受のノズルは、25μm～500μmの間、好ましくは80μm～200μmの間の内径を有する。

【0034】

極めて簡潔且つコンパクトな設計を有する本発明の実施の形態のさらなる種類は、ガスを供給するための装置が、下部軸受にただ1つの単一のノズルを備え、このノズルが、圧力ガス軸受のためのガス及び動作時に前記MASロータを回転させるための空気による駆動部のためのガスを共通に供給することを特徴とする。

【0035】

本発明のMASステータのさらなる好ましい実施の形態においては、測定動作中に測定物質を所定の動作温度に保つことができるガスをMASロータへ供給するためのさらなる装置が設けられる。

【0036】

別の好都合なさらなる実施の形態において、MASステータは、MAS角度を調節するために回転することができるように配置される。プロブヘッドにおいてステータを回転させることができることで、空間が限られている場合のMASロータの挿入及び取り出しがさらに容易になり、きつい曲がり防止される。ステータを回転させることができるがゆえに、導入及び排出のために、ステータの軸受の軸の角度を、管の長手方向の延在の方向(多くの場合、NMR磁石における静磁場の方向に少なくとも良好な近似にて一致する

10

20

30

40

50

）及びマジック角に対して減らすことができる。

【 0 0 3 7 】

さらに本発明は、本発明による上述の形式の M A S ステータを備えるプローブヘッドを動作させるための方法に関し、M A S ロータを M A S ステータ内に位置させた後で、最初に吸引装置が M A S ロータをステータ内にとどめてより振動のない方法で回転させることができるように圧縮ガスが下部軸受へと供給される前に始動させられることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

この方法の 1 つの特に好ましい変種においては、測定物質を有している M A S ロータが N M R 測定の終了後に M A S ステータ内の測定位置から取り出され、吸引装置の負圧の生成がオフにされる一方で、しかしながらガス供給装置は、ラジアル軸受の下方の空間に M A S ロータを測定位置から排出するための過圧が形成されるように下部軸受へと圧縮ガスを供給する。

10

【 0 0 3 9 】

本発明の利点は、上述の方法において 0 . 2 mm ~ 2 . 5 mm、好ましくは 0 . 7 mm ~ 1 . 9 mm の直径を有する M A S ロータが使用される場合に、特に好ましい様相で効力を生じる。

【 0 0 4 0 】

本発明のさらなる利点は、明細書及び図面から引き出すことができる。上述及び後述の特徴を、本発明に従って、個別又は任意の組み合わせにて集合的に使用することができる。図示及び説明される実施の形態は網羅的に列挙されるものとして理解されるべきではなく、本発明を説明するための例示の性質を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 1 】

【図 1】M A S ロータがない状態の本発明の N M R - M A S プローブヘッドの実施の形態の概略を示す断面図である。

【図 2】M A S ロータが挿入されている状態の本発明の N M R - M A S プローブヘッドの実施の形態の概略を示す断面図である。

【図 3】図 2 の、ノズルを有する下部軸受の領域における拡大詳細図である。

【図 4】分岐を有する転換点装置を備える先行技術に係る N M R - M A S プローブヘッドの概略を示す断面図である。

30

【図 5】図 4 のプローブヘッドの管の自由端の拡大図である。

【図 6】本発明に係るプローブヘッドが磁石の室温ボアへと下方から挿入されている、先行技術に係る N M R 装置の概略を示す断面図である。

【図 7】上記定義の特徴と、ロータの出し入れのためにねじによって手作業で着脱できる前部軸受とを備える先行技術に係るプローブヘッドの概略を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 2 】

本発明は、図面に示され、実施の形態に関してさらに詳しく説明される。

【 0 0 4 3 】

40

本発明は、M A S - N M R プローブヘッドの M A S ステータの下部軸受の新規な設計であって、サンプルの交換が極めて容易になるように M A S ステータの上端にいかなる閉鎖具も設けられない設計に関する。代わりに、ラジアル軸受の下方の空間が、特別な装置によって吸引される。

【 0 0 4 4 】

よりよい理解のために、ここで本発明によって改善される以前の従来技術を、最初に説明する。

【 0 0 4 5 】

図 4 は、先行技術に係る N M R - M A S プローブヘッド 1 を縦断面で示している。プローブヘッド 1 は、実質的に、N M R 測定のために磁石の室温ボアへと挿入される管 2 と、

50

ベースボックス 3 とを備える。管 2 は、ベースボックス 3 に取り付けられている。管 2 は、（この場合には）ベースボックス 3 を越えて垂直に突き出している。ベースボックス 3 は、磁石の室温ボアの外側にとどまる。全体としてのプローブヘッド 1 が、一般的に、特に磁石又は磁石の基礎構造体上に、ベースボックス 3 を介して保持され、あるいは取り付けられる。

【 0 0 4 6 】

この場合には、管 2 が同時に（通常は室温である）周辺からの断熱のためのデュワー瓶としても設計されるように、管 2 は、間に真空が形成される（外壁 4 a 及び内壁 4 b を有する）2 重壁を有する。詳しくは示さないが、必要であれば、（この場合には）M A S ロータ内の試験サンプル並びに N M R 測定のための電子機器（特に、M A S ロータの周辺
10 の R F 共振器）を含む管 2 の内部を冷却すべく液体窒素などの冷却剤が循環する管 2 の内部に温度制御ラインを延ばすことができる。この代わりに、あるいはこれに加えて、搬送ライン 1 0 内の搬送ガスの流れ及び / 又は他の機能ガスの流れ（下記を参照）も冷却することができ、これも（管 2 の断熱が良好である場合に）管 2 の内部の良好な冷却をもたらす。

【 0 0 4 7 】

管 2 の少なくとも 1 つの壁 4 a、4 b は、良好な電気伝導性を有するが強磁性ではない金属（例えば、銅）から作られる。金属製の管壁は、外側の交番する電磁場に対して管の内部の空間を遮へいする。この理由で、管 2 は、遮へい管とも呼ばれる。

【 0 0 4 8 】

管 2 は、ベースボックス 3 から遠ざかる方を向いた（図 4 における）上部の自由端 5 において閉じられるように設計されている。特に、ガスライン又は搬送ラインの貫通部が設けられていない。例えば電気ライン、ガスライン、及び搬送ラインのための管の内部へのアクセス地点は、もっぱらベースボックスに近い管 2 の端部 6 の領域に設けられている。
20

【 0 0 4 9 】

管 2 は、自由端 5 の領域に、M A S ステータ 7 を収容する。ステータ 7 は、（図 1、4、及び 7 には示されていない）M A S ロータを（測定動作の際に静磁場に対して平行に整列した管 2 の長手方向の延在に対して）マジック角に保持し、ロータの軸を中心にして回転するように支持することができる。ステータ 7 は、その前面に下部軸受 8 を有し、下部
30 軸受 8 においてステータ 7 内のロータを支持することができる（したがって、ステータ 7 内のロータは重力に応答して下方から支持される）。軸受のガス流及び排出のガス流のための 2 つのノズル（詳しくは示されていない）が、下部軸受 8 に形成される。さらに、ステータ 7 は、下部軸受 8 の近くの第 1 の下側ラジアル軸受 9 a と、第 2 の反対側の上側ラジアル軸受 9 b とをさらに有し、ラジアル軸受 9 a、9 b の各々に、ロータの貫通接続部のための開口が 1 つずつ形成されている。下部軸受 8 及び第 1 のラジアル軸受 9 a は、ベースボックス 3 に面しており、第 2 のラジアル軸受 9 b は、ベースボックス 3 から遠ざかる方を向いている。N M R 測定における磁石装置の磁気中心は、第 1 及び第 2 のラジアル軸受 9 a、9 b の間の中央に位置する。ステータ 7 は、挿入されたロータにガスの流れをもたらして回転させることができる、詳細には示されていないガスノズルを有する。
40

【 0 0 5 0 】

さらに、M A S ロータのための搬送ライン 1 0 が、管 2 の内部に延びている。搬送ライン 1 0 の第 1 の部分 1 0 a は、ベースボックスに近い管 2 の端部 6 からステータ 7 を過ぎて転換点装置 1 1 まで延びている。搬送ライン 1 0 の第 2 の部分 1 0 b は、転換点装置 1 1 からステータ 7 まで延びている。転換点装置 1 1 は、止まり穴部分 1 3 と、搬送ライン 1 0 の分岐部分 1 2 とを備えている（この場合には、図 4 も参照）。搬送ライン 1 0 は、一般に、可撓性ホース及び / 又は硬質管によって形成され、M A S ロータのサイズ及び搬送ライン 1 0 におけるロータの遊びを考慮し、直線部分に加えて湾曲部分（カーブ）も含み得る。ロータは、搬送ライン 1 0 においてガスの圧力及び / 又は重力によって空気圧で前進させられる。
50

【 0 0 5 1 】

さらに、頑丈なフレーム 1 4 が、管 2 の内部に形成されており、ステータ 7 及びステータ内に配置された試験サンプルの N M R 測定のための多様な電子部品（個別には示さない）が、フレーム 1 4 上に配置される。この場合、搬送ライン 1 0 の第 1 の部分 1 0 a が、フレーム 1 4 の安定性を向上させる硬質管として設計される。したがって、一部の電子部品（個別には示さない）は、部分 1 0 a に直接取り付けられる。

【 0 0 5 2 】

図 5 は、図 1 又は 7 に係るプローブヘッドの M A S ステータ 7 への M A S ロータ 2 1 a、2 1 b、2 1 c の挿入を詳細に示している。ロータの図 2 1 a、2 1 b、2 1 c は、挿入の異なる段階を示している。

10

【 0 0 5 3 】

ガスの流れを使用して、最初にロータ 2 1 a は、転換点装置 1 1 に向かって上方向に搬送ラインの第 1 の部分 1 0 a を通って前進させられる。したがって、ロータ 2 1 a のキャップ 2 2 は、上方向を向いている。羽根要素（インペラ）が、このキャップ 2 2 に形成されている（図 6 では見て取ることができない）。

【 0 0 5 4 】

下方から加えられるガス流が、ロータ 2 1 a を止まり穴部分 1 3 へと上方向に押す。次いで、ガス流は、第 1 の部分 1 0 a から分岐部分 1 2 を通って搬送ラインの第 2 の部分 1 0 b へと流れ、ステータ 7 へと流れる。したがって、このガス流はロータ 2 1 b に対して第 2 の部分 1 0 b の方向に吹き、すなわちロータ 2 1 b は、その下端が右側に向かって回転し、再び降下する。最後に、ロータ 2 1 c は、ガス流によって第 2 の部分 1 0 b の右下側へと M A S ステータ 7 に向かって押され、ステータ 7 へと押し込まれる。この動作において搬送ラインは反転（方向転換の動作）を含む。

20

【 0 0 5 5 】

ステータ 7 からロータ 2 1 c を排出するために逆のガス流が加えられる。このガス流は最初に、ステータ 7 から第 2 の部分 1 0 b を通って止まり穴部分 1 3 へとロータ 2 1 c を押し出す。次いで、搬送ラインの第 2 の部分 1 0 b から分岐部分 1 2 を通って搬送ラインの第 1 の部分 1 0 a へとガス流が形成される。このガス流は、ロータ 2 1 b を第 1 の部分 1 0 a の方向に引き出し、最終的にロータ 2 1 a が搬送ラインの第 1 の部分 1 0 a を通って再びベースボックスへと移動させる。この場合においても搬送ラインは反転（方向転換の動作）を含む。

30

【 0 0 5 6 】

ベースボックスから見て M A S ステータ 7 の向こう側（背後）に位置する転換点装置 1 1 は、方向転換の動作によって搬送ラインの 1 8 0 度カーブを置き換えることができ、同時に、ベースボックスから遠ざかる方を向いた側からの（図 5 における上方からの）第 2 のラジアル軸受 9 b を通過する M A S ステータ 7 へのアクセスを提供する。転換点装置 1 1 がない場合、搬送ラインの垂直な第 1 の部分 1 0 a からマジック角に傾けられたステータ 7 へとロータを運び、及び戻せるように、ロータは少なくとも $180^{\circ} - 54.7^{\circ} = 125.3^{\circ}$ のきつい曲がりを曲がって案内されなければならない。搬送ラインについて可能な曲率半径はロータの寸法によって制限されるため、この種のきつい曲がりはプローブヘッドの管内にかなりの空間を必要とすると考えられる。きつい曲がりを避けることで、管は、内径 I D を小さくすることができ、したがって本発明のプローブヘッドは、磁石装置の小さな室温ボアにも挿入可能となる。図 5 に示される実施の形態においては、搬送ラインの第 2 の部分 1 0 b の領域に 54.7° のわずかなカーブが存在するだけである。本発明によれば、管の外径を、通常の室温ボアに合わせて 4 0 m m 又は 7 3 m m へと容易に抑えることができる。

40

【 0 0 5 7 】

図 6 は、垂直な室温ボア 5 3 を有する超電導磁石装置 5 2（この場合には、詳しくは示されていないソレノイド状の超電導磁石コイル）を備える改良型の N M R 装置 5 1 を示している。磁石装置 5 2 は、頑丈な支持体 5 4 上に支持されている。本発明の N M R - M A

50

Sプローブヘッド1(図4を参照)は、室温ボア53へと下方から挿入される。プローブヘッド1の管2の大部分が、室温ボア53の内部に位置する一方で、プローブヘッド1のベースボックス3は、磁石装置52の下方で室温ボア53の外部に配置される。

【0058】

図7は、上述の特徴を備えるが、正確には本発明に特有の特徴を備えておらず、下部軸受8と前部軸受96aとの間のMASステータ7内の空間にロータを出し入れするためにねじによる手作業での着脱が可能である前部軸受96aを備える先行技術に係る一般的なMASステータの概略の詳細断面図を示している。前部軸受96aがねじで取り付けられたとき、開口96bは常に閉じられており、ロータの自動的な装てん及び取り出しは不可能である。むしろ、常に手作業でロータを導入し、あるいは取り出さなければならない。

10

【0059】

図1~図3が、本発明のプローブヘッドの実施の形態の種々の詳細を概略的に示している。

【0060】

先行技術に係るステータと同様に、図示のMASステータ7は、少なくとも1つのノズルを備える下部軸受8と、少なくとも1つのラジアル軸受9a、9bとを備え、略円筒形のMASロータ21cは測定物質を受け入れるために設けられ、MASステータ7内の測定位置において、ガス供給装置を用いて圧縮ガスによって支持され、空気による駆動によってMASロータ21cの円筒の軸を中心にして回転され得る。

【0061】

20

本発明によれば、図1~図3に示されるMASステータ7は、ガス供給手段によって導入されるガスを吸い出すための吸引装置100が、ラジアル軸受9aの下方の空間に設けられ、測定作業中にラジアル軸受9aの下方の空間にMASステータ7の周辺の大気に対する負圧を生み出すことができるように設計されることを特徴とする。

【0062】

MASロータ21cを受け入れるためのMASステータ7は0.2mm~2.5mm、好ましくは0.7mm~1.9mmの直径を有する。

【0063】

吸引装置100は、ガス供給手段によって導入されるガスを吸い出すために使用されるガスライン101を有し、ガスライン101は0.2mm²~100mm²、好ましくは1.5mm²~10mm²の断面を有する。

30

【0064】

ラジアル軸受9a、9b及び下部軸受8には、好ましくは共通の圧縮ガスラインを介して供給が行われる。代案として、複数のラインを使用してもよい。注入圧力は、周辺圧力に対して0~5barである。

【0065】

タービンを駆動するために、さらなるガス流が、ロータ21cの上端のロータ羽根へと向けられる。この流れは、好都合には、ロータ羽根を回転させるためにロータ羽根へと接線方向に向けられる。駆動ガスの流れは、周辺圧力に対して5barに達し得る。

【0066】

40

このシステムを直径が2.5mm以下(直径2.5mm)の小さなロータについても確実に使用できるようにするために、システムは、ステータの下端に抽出ラインをさらに備える。このラインの機能は、低い相対圧力(約-0.1~-1bar)で導入されたガスを取り除くことにある。ベルヌーイ下部軸受のガス流は実質的に吸引されるが、下方のラジアル軸受のガス流の一部も下部へと排出される。この方法で、下部軸受の周辺のガス流が変更され、結果として下部軸受における改善された保持力がもたらされる。

【0067】

試験サンプルの選択的な温度制御に用いられるさらなるガス流を、任意にロータへと供給することができる。ステータは、好都合には、ロータをさらに安定にする2つのラジアル軸受を備える。ラジアル軸受とロータとの間隔は、5~50μm、好都合には10~3

50

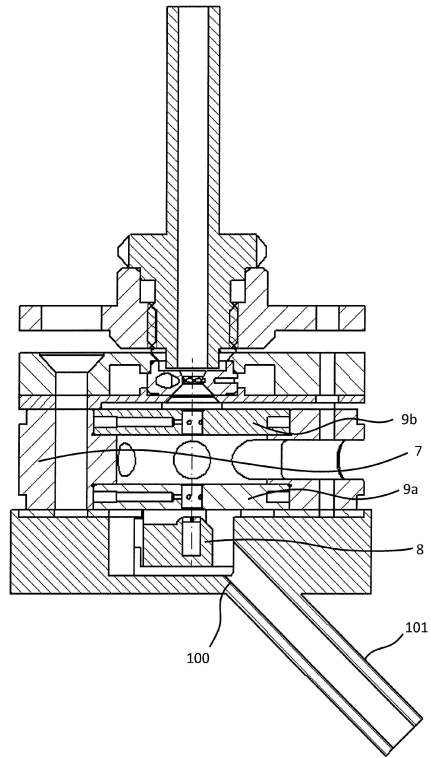
0 μm である。下部軸受とロータとの間隔は、好都合には5 ~ 25 μm である。抽出ホースは、少なくとも0.5 mmの直径を有するべきである。

【符号の説明】

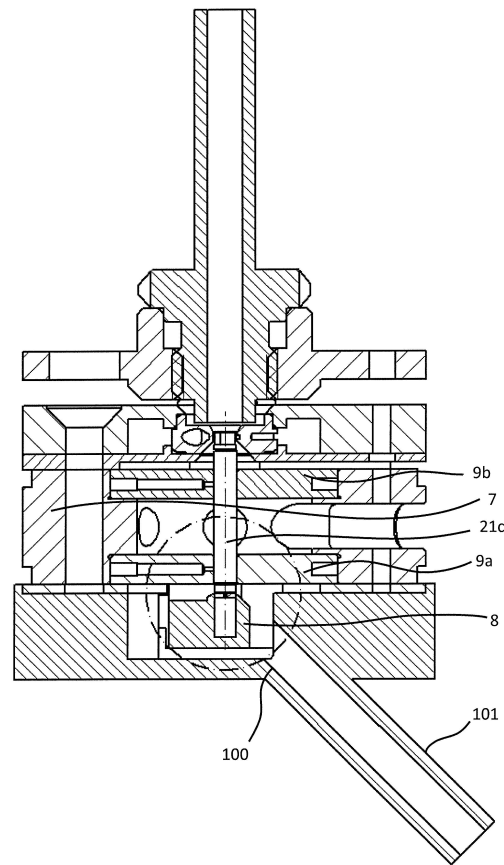
【0068】

1	NMR - MASプローブヘッド	
2	管	
3	ベースボックス	
4 a	外壁	
4 b	内壁	
5	自由端	10
6	端部	
7	MASステータ	
8	下部軸受	
9 a	第1の下側ラジアル軸受	
9 b	第2の上側ラジアル軸受	
10	搬送ライン	
10 a	第1の部分	
10 b	第2の部分	
11	転換点装置	
12	分岐部分	20
13	止まり穴部分	
14	フレーム	
21 a	MASロータ	
21 b	MASロータ	
21 c	MASロータ	
22	キャップ	
51	NMR装置	
52	超電導磁石装置	
53	室温ボア	
54	支持体	30
96 a	前部軸受	
96 b	開口	
100	吸引装置	
101	ガスライン	

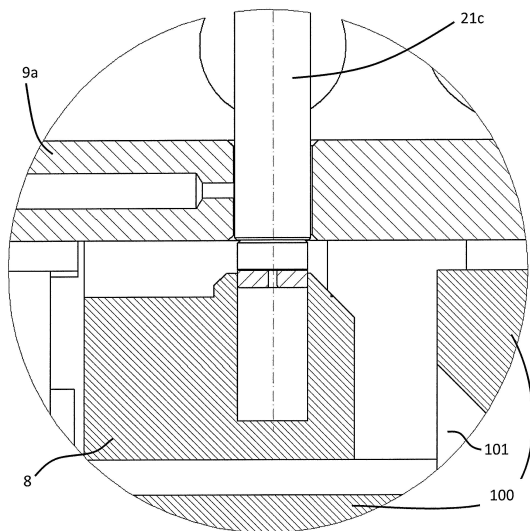
【図 1】



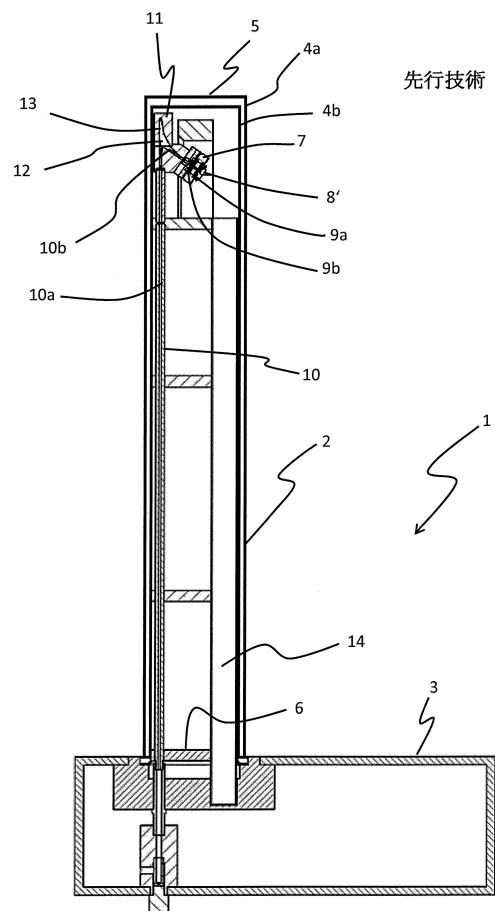
【図 2】



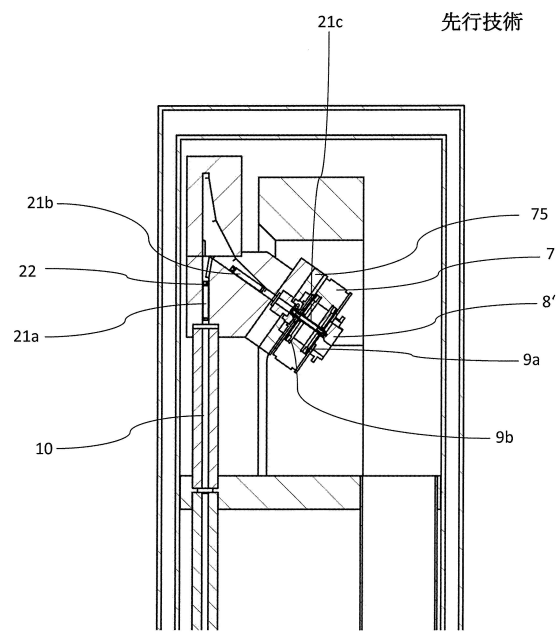
【図 3】



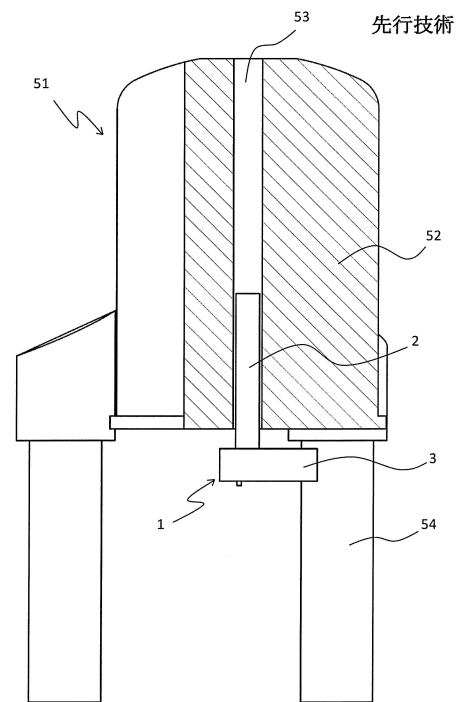
【図 4】



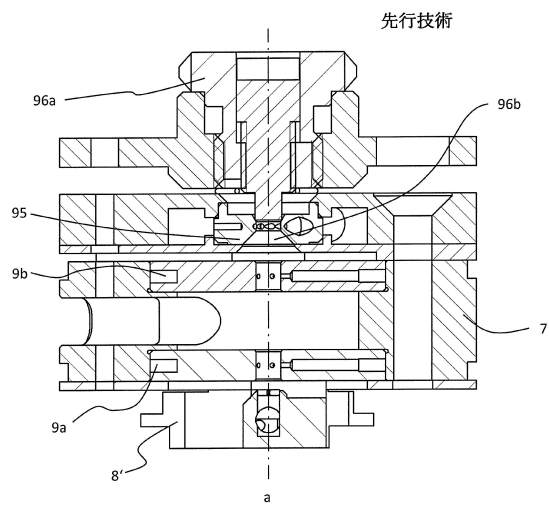
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 ベンノ ノット
ドイツ連邦共和国 7 6 1 8 9 カールスルーエ アルベルト - ブラウン - シュトラーセ 1 2 エ
フ

(72)発明者 アルミン プレア
ドイツ連邦共和国 7 6 6 6 9 パート シェーンボルン アステルンヴェーク 1 3

審査官 藤田 都志行

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 2 6 3 0 2 (U S , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 4 9 2 9 1 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 9 9 7 3 0 (U S , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 6 7 4 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 1 N 2 4 / 0 0 - 2 4 / 1 4
G 0 1 R 3 3 / 2 0 - 3 3 / 6 4