

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-251984

(P2012-251984A)

(43) 公開日 平成24年12月20日(2012.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G O 1 N 24/10 (2006.01)	G O 1 N 24/10	5 1 O R
	G O 1 N 24/10	5 1 O D
	G O 1 N 24/10	5 1 O Z

審査請求 有 請求項の数 3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2011-136750 (P2011-136750)	(71) 出願人	507415509
(22) 出願日	平成23年6月3日 (2011.6.3)	伴 悦夫	
		東京都昭島市中神町2丁目7番21号	
		(72) 発明者	伴 悦夫
		東京都昭島市中神町2丁目7番21号	

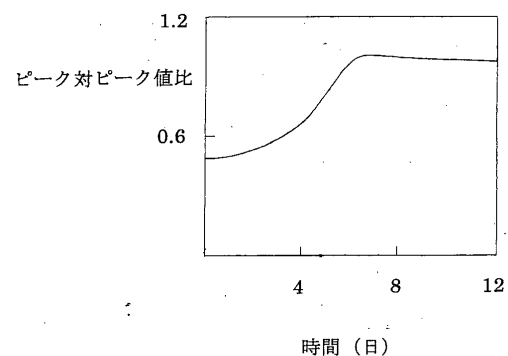
(54) 【発明の名称】 磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置および同装置によるラジカル化学反応の経時変化測定方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 準定常的な被検試料のフリーラジカルの絶対量を常温、常圧の大気下において、同条件下において安定かつ毒性、激性を有しないフリーラジカルを相対量として簡易に測定できる磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置、およびフリーラジカル測定法を提供する。

【解決手段】 磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置およびラジカル反応の経時変化測定方法であって、波形を平均化してC P Uに記憶し、表示器上に表示させるステップとともに前記波形のピークあるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメータを算出し、前記のC P Uに記憶表示させる。前記の操作をC P U制御により自動化し、前記波形を一定の時間間隔で測定し、その波形のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメータを測定時刻と共にC P U制御によりメモリ装置に記憶し、指示に応じて表示器上に表示させる。

【選択図】 図4



フリーラジカル経時変化測定例

被検試料 煎茶湯浸漬 DPPH 微粉末
参照試料 DPPH 微粉末

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

波形を加算平均化して CPU に記憶し、表示器上に表示させるステップと前記波形のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを算出、前記の CPU に記憶表示させるステップとからなる磁界変調法連続波 HF 帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置

【請求項 2】

請求項 1 と同様な前記ステップから構成された前記磁界変調法による連続波 HF 帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置において、常温、常圧下で長期に安定で化学的に中性、安全な試薬を参照試料として用い、前記磁界変調法連続波 HF 帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置により前記参照試料と被検試料両者の前記波形のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを表示器上に併記表示させるフリーラジカル測定装置

10

【請求項 3】

請求項 2 による動作およびすべての操作を CPU 制御により自動化し、前記波形および前記の測定され併記表示されたピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを一对にして一定時間の時間間隔毎に測定時刻と共に CPU 制御によりメモリ装置に記憶し、指示に応じて表示器上に例えば時刻値を横軸に前記波形のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを縦軸に表示させる磁界変調法連続波 HF 帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置およびラジカル反応の経時変化測定方法

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は連続波 HF 帯常磁性電子スピン磁気共鳴を用いたフリーラジカル測定装置に関わる。

【背景技術】

【0002】

ラジカル化学反応は多様な学術、産業技術分野において研究されている。特に食品、薬品に関わる分野では健康問題に関連し一般の関心も高い。

【非特許文献 1】村松敬一郎 編、茶の化学、朝倉書店、1991 年

30

【非特許文献 2】手老省三、真嶋哲朗、フリーラジカル、産業図書、1999 年

【非特許文献 3】吉川敏一 編、フリーラジカルと老化予防食品、シーエムシー出版、1999 年

【0003】

フリーラジカルの研究に磁気共鳴装置その他各種の機器分析装置が広く使われているが、それらの装置は主として、反応の機構、生成物の確定、構造の決定等の学術目的にそって高度に発達しており、試料の作成、機器の操作、測定結果から知見を得ることは容易ではない。

【非特許文献 4】佐田栄三、堀卓也 監、長坂克巳 編、大学一般教養 化学、共立出版、昭和 49 年、5. 4 機器分析 A. 機器分析の体系、B. 機器分析の種類、

40

【0004】

本特許の発明者は、上記の諸問題を解決する方法として磁界変調法連続波 HF 帯磁気共鳴装置を発明、開発した。

【特許文献 1】特願 2007-327998

【特許文献 2】特願 2008-64884

【特許文献 3】特願 2008-145096

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は定常的もしくは準定常的な被検試料のフリーラジカルの絶対量を常温、常圧の

50

大気下において、同条件下において安定かつ毒性、激性を有しないフリーラジカルを保持する参照試料を同時測定することによって相対量として簡易に測定できる装置を提供し磁気共鳴によるフリーラジカル測定法を一般化することを課題とする。

【0006】

上記のように現在一般に使用されている装置は分子構造解析、化学反応過程の機構その他の学術研究用で高度の技術が用いられており高価かつ、その使用には高度の学術的素養を必要とすることは周知である。これに対し本発明はスピン間の結合による微細構造の分解を特に求めず、試料の総スピン数の簡易測定を主たる目的とし、磁気共鳴現象応用の一般化、装置の小型化、低価格化を目指す上記発明の磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置の一応用として磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置を用いたフリーラジカル測定装置および同装置によるラジカル化学反応の経時変化測定方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

装置およびその使用法については上記 特許文献 1、2、3 において詳細に記述してある。本発明においては上記磁界変調法連続波H F帯磁気共鳴装置を常磁性のフリーラジカル測定装置として特化し、

重畳した静磁界を電子スピン共鳴磁界に一致させ正弦波磁界の中央値に共鳴信号を観測するステップと

表示装置の時間幅を半周期幅以下に設定し、トリガを調整して一つの共鳴信号のみが表示装置画面内に観測されるステップと

20

加算平均法によって雑音を除去し共鳴信号のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを算出して表示器上に表示するステップとを上記参照試料と被検試料について同時、前または後、に行うステップと

測定時刻と上記参照試料と被検試料のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを一对にしてメモリ装置に記憶するステップと

上記各ステップを所定の時間間隔をおいて繰り返し行い記憶するステップと

上記所定の時間間隔をおいて繰り返し記憶された時刻値を例えば横軸に波形パラメタを縦軸にグラフ化するステップと

により上記課題を解決する。

【発明の効果】

30

【0008】

本発明により上記【0005】項記述の課題は基本的に解決される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

図1は上記約27Hzの上記変調正弦波磁界の約3周期分を表示したもので、6つの共鳴信号が観測されている。これらの信号の間隔が等しくなるように上記静磁界を設定する。本図は加算平均法によって雑音を除去してある。図の右側に上記変調正弦波磁界の周波数、ピーク対ピーク値および平均値が併記されている。

【0010】

表示装置の時間幅を半周期幅以下に設定し、トリガを調整して一つの共鳴信号のみが表示装置画面内に観測されるようにする。図2は雑音を含む波形、図3は加算平均化により雑音を除去した波形を示す。

40

【0011】

上記雑音を除去された波形図3において上記共鳴信号のピーク値およびピーク対ピーク値が算出され時刻値と共に表示器上に表示される。

【0012】

上記の時刻値と参照試料および被検試料のピーク値あるいはピーク対ピーク値を一对としたデータより、参照試料に対する被検試料のピーク値あるいはピーク対ピーク値の比を算出して時刻値と共に上記比を表示器上に表示する。

【0013】

50

上記参照試料および被検試料の雑音を除去した波形のピーク値あるいはピーク対ピーク値その他の波形パラメタを時刻値と共に一対としたデータを用いることにより装置依存性のアンビギュイティを除去し被検試料に固有の化学的性質の抽出が可能になる。

【0014】

図4に本発明の方法による測定の一例を示す。本例では参照試料をDPPHの微粉末とし、被検試料は煎茶葉を混ぜたDPPHの微粉末に沸騰上水による濾過煎茶湯を注ぎ浸漬させたものである。約6日でフリーラジカルが約2倍に増加し平衡する様子が示されている。本例では波形パラメタとしてピーク対ピーク値を用いている。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】変調磁界の3周期間の加算平均化法によって雑音を除去した波形を示す図

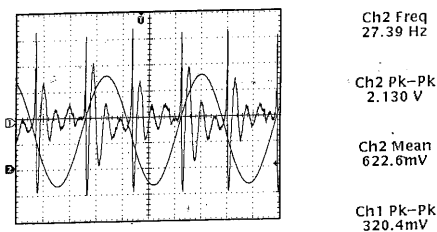
【図2】変調磁界の半周期間の雑音を含む波形を示す図

【図3】変調磁界の半周期間の雑音を加算平均化法によって除去した波形および同図において波形の最大値（上方ピーク値）、最小値（下方ピーク値）および両値の差値（ピーク対ピーク値）および測定時刻値を波形と併記した図

【図4】測定例：共鳴周波数 約50MHz、変調周波数 約27Hz、被検試料；ろ過煎茶湯液（茶葉を含む）により浸漬されたDPPH微粉末、参照試料；DPPH微粉末

10

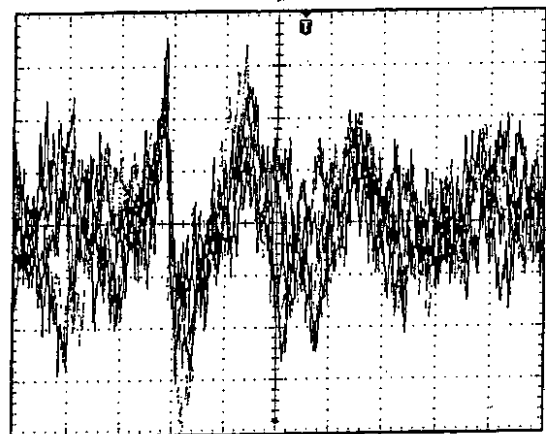
【図1】



雑音除去共鳴信号の等間隔観測

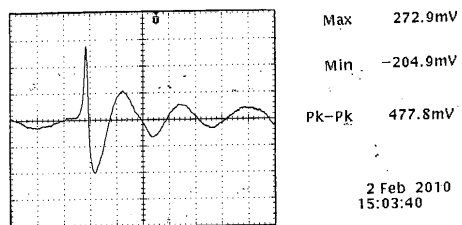
試料 DPPH 微粉末
共鳴周波数 50 MHz
Ch1 共鳴信号、 Ch2 変調磁界

【図2】



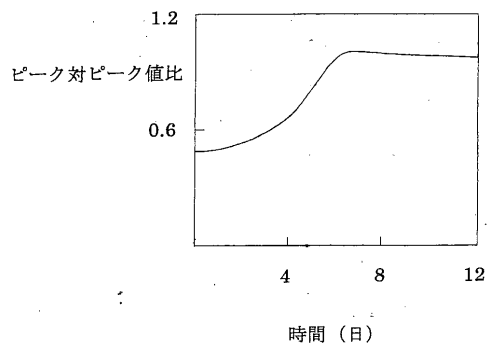
雑音含む1つの共鳴信号観測

【図 3】



雑音除去1つの共振信号観測

【図 4】



フリーラジカル経時変化測定例

被検試料 煎茶湯浸漬 DPPH 微粉末
参照試料 DPPH 微粉末