

(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2015-17993

(P2015-17993A)

(43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

GO 1 R 33/28 (2006.01)

GO 1 N 24/02 A

GO 1 N 24/08 (2006.01)

GO 1 N 24/08 5 1 O L

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-192728 (P2014-192728)
 (22) 出願日 平成26年9月22日 (2014. 9. 22)
 (62) 分割の表示 特願2010-210677 (P2010-210677)
 の分割
 原出願日 平成22年9月21日 (2010. 9. 21)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-45791 (P2010-45791)
 (32) 優先日 平成22年3月2日 (2010. 3. 2)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (74) 代理人 100154829
 弁理士 小池 成
 (72) 発明者 羅 文吉
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内
 (72) 発明者 齊藤 隆雄
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

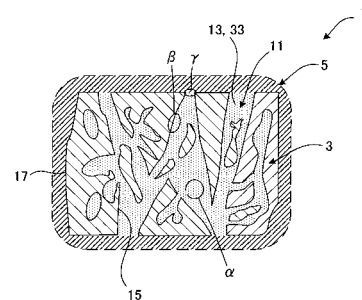
(54) 【発明の名称】 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料

(57) 【要約】

【課題】 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および/または T_2 緩和時間の校正用試料を提供する。

【解決手段】 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定対象となるプロトン(^1H)を含有した分子を含む液体13を細孔内に含浸させた多孔質材3と、多孔質材3を封入した封入材5と、を含み、封入材5は、 ^1H -NMRの信号を出力しないものおよび物理的な要因が加わっても形状の変化が無いものであると共にアクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル系樹脂、およびゲル化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料1。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定対象となるプロトン(^1H)を含有した分子を含む液体を細孔内に含浸させた多孔質材と、

前記多孔質材を封入した封入材と、を含み、

前記封入材は、 ^1H -NMRの信号を出力しないものおよび物理的な要因が加わっても形状的变化が無いものであると共にアクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル系樹脂、およびゲル化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 2】

前記封入材を収容して密封された容器を含む請求項1に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 3】

前記容器が、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、およびメタクリル系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1または2に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 4】

前記多孔質材は、前記細孔が細孔径0.2~1000nm、および細孔容積0.1~2.5cm³/gである請求項1~3のいずれか一項に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 5】

前記多孔質材は、前記液体の質量換算での含有率が11~80%である請求項1~4のいずれか一項に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 6】

前記多孔質材が、シリカゲルおよび/またはゼオライトからなる請求項1~5のいずれか一項に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【請求項 7】

前記液体が、水またはアルコールを含有する液体化合物である請求項1~6のいずれか一項に記載の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料に関する。

【背景技術】**【0002】**

核磁気共鳴(NMR)は、核スピンのエネルギー吸収・放出現象に基づき分子の状態を観察できるため、その原理が有機化合物の構造決定や温度測定などに適用されている(例えば、非特許文献1を参照)。核磁気共鳴イメージング法(MRI)は、NMRを原理とする画像化技術であり、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の長短に関する空間上の位置ごとの差異を、空間の各位置に設定される色の濃淡に置き換えて画像化する。

【0003】

また、物理化学的な状態がほぼ不変の製品については、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の実測値によって、製品のおおよその特性を把握することができる(例えば、特許文献1)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2001-106728号公報

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】「現代有機化学」(上)第 4 版 K . P . C . V o l l h a r d t , N . E . S c h o r e 著、化学同人 10 章：NMR 分光法による構造決定 p p 4 1 9 - 4 7 8

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、たとえ同じ測定対象物に同じ NMR 測定装置を用いて測定しても、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の実測値は、測定時期ごとに異なることがある。異なる測定の時期で磁場強度が変化・変動している場合があり、磁場強度の変化・変動が ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の変化に反映されてしまう。そのため、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間および / または T_2 緩和時間を測定し、測定された ^1H -NMR の T_1 緩和時間および / または T_2 緩和時間から測定対象物の物理化学的な状態を判断する場合において、2 つの測定対象物について異なる時期に ^1H -NMR の T_1 緩和時間および / または T_2 緩和時間を測定したとき、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間や T_2 緩和時間の実測値がたとえ同じであっても、2 つの測定対象物の間で物理化学的な状態が異なることもありうる。

10

【 0 0 0 7 】

このように、異なる時期に測定を行うときには、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間や T_2 緩和時間の実測値のみから、それぞれの時期における測定対象物の物理化学的な状態を、比較または特定することは難しい。それでも、物理化学的な状態が変化する測定対象物について、客観的な指標を用いて特定の物理化学的な状態のもののみを抽出することが求められ、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間や T_2 緩和時間が異なる時期に測定された場合であっても、測定された ^1H -NMR の T_1 緩和時間や T_2 緩和時間から測定対象物の物理化学的な状態を判断することが望まれている。

20

【 0 0 0 8 】

上記の問題に鑑みて、本発明の課題は、測定対象物の ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の実測値を校正することによって測定時における測定対象物の物理化学的な状態を正確に把握するために、前記実測値を校正するための基準値の測定に用いる、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題を解決するために完成するに至ったものである。詳しくは、以下に示す ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料である。

【 0 0 1 0 】

[1] ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定対象となるプロトン (^1H) を含有した分子を含む液体を細孔内に含浸させた多孔質材と、前記多孔質材を封入した封入材と、を含み、前記封入材は、 ^1H -NMR の信号を出力しないものおよび物理的な要因が加わっても形状的变化が無いものであると共にアクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル系樹脂、およびゲル化剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

40

【 0 0 1 1 】

[2] 前記封入材を収容して密封された容器を含む前記 [1] に記載の ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【 0 0 1 2 】

[3] 前記容器が、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、およびメタクリル系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる前記 [1] または [2] に記載の ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料。

【 0 0 1 3 】

[4] 前記多孔質材は、前記細孔が細孔径 0 . 2 ~ 1 0 0 0 n m、および細孔容積 0 .

50

1 ~ 2 . 5 c m ³ / g である前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料。

【 0 0 1 4 】

[5] 前記多孔質材は、前記液体の質量換算での含有率が 1 1 ~ 8 0 % である前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料。

【 0 0 1 5 】

[6] 前記多孔質材が、シリカゲルおよび / またはゼオライトからなる前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料。

【 0 0 1 6 】

[7] 前記液体が、水またはアルコールを含有する液体化合物である前記 [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料を用いれば、測定時の環境に依存してばらつく測定対象物の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の実測値を校正するための基準値を測定することができる。本発明の ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の校正用試料による基準値を用いて導かれた校正値に基づけば、測定対象物が、¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間および T ₂ 緩和時間の変化に反映される物理化学的な状態の変遷のうちの、特定の状態にあったことを正確に把握できる。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明の校正用試料の一実施形態の断面図である。

【 図 2 】 本発明の校正用試料の一実施形態の拡大断面図である。

【 図 3 A 】 複数の固体粒子に水を投入した直後の状態の混合物を表す拡大模式図である。

【 図 3 B 】 図 3 A の状態に続く混練途中の、固体粒子へ水が被覆し始めている状態の混合物を表す拡大模式図である。

【 図 3 C 】 図 3 B の状態に続く混練後の、固体粒子の全表面を水が被覆した状態となった混合物を表す拡大模式図である。

30

【 図 4 】 混合物における固体粒子と水との混練の度合いと、混合物に含まれる水についての ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間との関係を説明するためのグラフである。

【 図 5 】 坏土に含有される水についての ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間の実測値を表す棒グラフである。

【 図 6 】 図 5 に示す T ₁ 緩和時間の変化を表すグラフである。

【 図 7 】 図 5 に示す T ₁ 緩和時間の実測値を参考例 1 , 2 の校正用試料を用いて測定された基準値によって校正した、T ₁ 緩和時間の校正值の変化を表すグラフである。

【 図 8 】 参考例 2 , 3 、実施例 1 の校正用試料自体を計測対象とした ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間の実測値を表すグラフである。

【 図 9 】 参考例 2 , 3 、実施例 1 の校正用試料自体を計測対象とした ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間の校正值を表すグラフである。

40

【 図 1 0 】 坏土及び参考例 1 , 2 の校正用試料に含有される水についての ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間の実測値、および、参考例 4 , 5 の校正用試料に含有されるメタノールについての ¹ H - N M R の T ₁ 緩和時間の実測値の比較を表す棒グラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【 0 0 2 0 】

50

1. 本発明の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料の概要:

図1は、本発明の ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料(以下、「本発明の校正用試料」)の一実施形態の断面図である。図2は、本発明の校正用試料の一実施形態の断面の一部を拡大して表した拡大断面図である。

【0021】

本発明の校正用試料1は、多孔質材3と、多孔質材3を封入した封入材5とを含む(図1)。多孔質材3は、多数の細孔11を有し、細孔11内には、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定対象となるプロトン(^1H)を含有した分子を成分として含む液体13を含浸させている(図2)。

【0022】

図1に示すように、本発明の校正用試料1は、多孔質材3を封入した封入材5を容器7内に収容する実施形態にしてもよい。この実施形態では、封入材5が破損し易いものや流動性を有するものであっても、容器7によって一定の形状に保持される。なお、NMR信号に影響を及ぼさない程度であれば、封入材5中に気泡が存在していてもよい。

【0023】

また、本発明の校正用試料では、図示しないが、多孔質材を容器に収容して密封した状態にすることもできる。この場合には、多孔質材同士や多孔質材と容器との間に隙間が存在していてもよく、また、この隙間が空気などのガスによって満たされていてもよい。また容器として変形し易いフィルムなどを用いる場合は、この隙間は真空状態であってもよい。

【0024】

本発明の校正用試料1では、液体13が多孔質材3の細孔11内に含浸した状態でそのまま保持されている。そのため、巨視的な視点において、液体13は、時間経過にかかわらず、多孔質材3内で同じ形状で且つ液体13と多孔質材3との接触面積が一定の状態にて細孔11内に閉じ込められて保持されている。また、微視的な視点においても、液体13の成分を構成する分子と多孔質材3を構成する分子との間の分子間相互作用が、平衡状態にあるため、時間経過にかかわらず略一定の状態を保たれている。このように、本発明の校正用試料1では、液体13の成分を構成する分子が、一定に保たれた環境に置かれて、分子の運動性も一定の状態に保たれる。

【0025】

そのため、本発明の校正用試料1は、測定箇所における磁場強度が変化・変動していない場合には、液体13の成分となる分子に含まれるプロトン(^1H)を測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が同じ値で測定される。そして、校正用試料1について測定された T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定値に変動が生じた場合には、この測定値の変動分は、校正用試料1自体の変化が要因ではないため、測定箇所における磁場強度等の変化・変動を反映したものとみなすことができる。本発明の校正用試料1に対して測定された ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間を基準値として、目的とする測定対象物に含有される液体の成分となる分子に含まれるプロトンを測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間および/または T_2 緩和時間の測定値の校正を行えば、得られた T_1 緩和時間および/または T_2 緩和時間の校正值によって、測定対象物が特定の物理化学的な状態にあることを正確に把握できる。当然ながら、本発明の校正用試料は、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の測定値に基づき画像化を行うための、MRI撮像用の校正用試料としても使用できる。

【0026】

なお、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間は、静磁場の磁場強度に依存して定まる観測核の共鳴周波数と略同じ周波数の高周波を照射して測定する。観測核を含む分子が水(H_2O)の場合には、水分子に含まれるプロトンの共鳴周波数に応じた周波数の高周波を照射する。 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間は、液体13の成分となる分子に含まれるプロトンより発せられる最大信号を計測することによって得ればよい。液体13の成分となる分子のうちにプロトンを含む分子が複数種存在し、これら複

10

20

30

40

50

数種のプロトンを含む分子の中で ^1H -NMRの共鳴周波数が異なる場合には、最も検出し易い信号を計測できる周波数の高周波を照射し、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間を測定すればよい。

【0027】

次に、本発明の校正用試料1を用いた ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正について、単純化された測定系を用いて説明する。図3A～図3Cに示す、固体粒子31と液体状態の水33との混合物40の物理化学的な状態の変遷を、混合物40に含有される水分子に含まれるプロトン(^1H)を測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間によって把握する方法を例に、以下に詳しく述べる。

【0028】

図3Aに示す混合物40は、混練開始直後の、固体粒子31と水33とが混ざり合う状態(状態A)にある。混合物40は、当初の状態Aから、混練の進行に伴って、図3Bに示すような、水33が固体粒子31の表面を被覆していく状態になっていく(状態B)。図3Cは、混練が十分にされた混合物の状態(状態C)を模式的に表す。

【0029】

固体粒子31と水33との混合物40において、水分子は、水分子の集団(液体状態の水の塊)内にあるものと、固体粒子31に接触しているものとに大別される。前者の水分子は、自由に運動できる。対して、後者の水分子は、固体粒子31との間の水素結合や分子間力等によって結合して自由に運動できず、固体粒子31からの磁氣的・物理的な影響を受ける。

【0030】

T_1 緩和時間は、スピン-格子緩和時間または縦緩和時間とも呼ばれ、 T_2 緩和時間は、スピン-スピン緩和時間または横緩和時間とも呼ばれている。これら緩和時間の長短は、測定対象の観察核を含む分子の運動性、前記分子の存在する場所の磁場などを反映する。水分子に含まれるプロトンを測定対象として ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間を測定した場合、上述のうちの前者の水分子は、自由に運動できる(分子の運動性が高い)ため、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が共に長くなる傾向があり、後者の水分子は、自由に運動できず(分子の運動性が低い)、固体粒子31からの磁氣的・物理的な影響も受けるため、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が短くなる傾向がある。

【0031】

また、水分子の集団(液体状態の水の塊)内にある水分子と固体粒子31に接触している水分子とが混在している場合、両者の比率に応じて水分子に含まれるプロトンを測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が定まると考えられており、特に T_1 緩和時間はその傾向が強いとされる。前者の水分子の割合が多く後者の水分子の割合が少ないときには、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が長くなる傾向にあり、逆に前者の水分子の割合が少なく後者の水分子の割合が多いときには、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が短くなる傾向にある。

【0032】

図4のグラフは、混合物40が状態A(図3A)、状態B(図3B)、状態C(図3C)へと順に変遷する過程における、固体粒子31と水33との混練の度合いと混合物40に含有される水分子に含まれるプロトンを測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間との関係を表す。図4中の1点鎖線および破線は、同じ組成で別個の混合物40をそれぞれの測定対象物とし、1点鎖線は、測定時Xに測定された ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値、破線は、測定時Xとは異なる測定時Yに測定された ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値を示す。

【0033】

状態A(図3A)では、混練開始直後であるため、水33は液体の塊の状態にて存在する比率が高く、固体粒子31についても複数の固体粒子31が集まった塊の状態にて多く存在する。そのため、状態Aは、固体粒子31と接触している水分子の割合が最も少なく

10

20

30

40

50

、水分子の集団（液体状態の水の塊）内にある水分子の割合が最も多い状態にある。よって、測定時 X において、混合物 40 を測定対象物とした場合、状態 A では、水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間が最も長くなる（図 4、 t_{1X_A} ）。

【0034】

状態 B（図 3 B）では、水 33 が固体粒子 31 の表面を被覆し始めている。よって、水分子は、固体粒子 31 の表面と分子間力等によって結合しているものが比較的多くなり、液体状態の水の塊を構成して自由に運動できるものは比較的少なくなっていく。よって、測定時 X において、混合物 40 を測定対象物とした場合、状態 B における水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間の実測値 t_{1X_B} は、混練の開始直後の値 t_{1X_A} よりも短くなる（図 4、 t_{1X_A} と t_{1X_B} を比較）。

10

【0035】

状態 C（図 3 C）では、混合物 40 が十分に混練された状態となっている。水 33 は、殆どの固体粒子 31 の全表面を膜状に被覆している。この状態のとき、固体粒子 31 と分子間力等によって結合している水分子が最も多くなる。すなわち、状態 C は、状態 A ~ C の中で、固体粒子 31 と接触している水分子の割合が最も多く、水分子の集団（液体状態の水の塊）内にある水分子の割合が最も少ない状態になっている。よって、状態 C では、水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が最も短くなる（図 4、 t_{1X_C} ）。

【0036】

20

以上で説明したように、固体粒子 31 と水 33 との混合物 40 を測定対象物とした場合、混合物 40 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間を測定することによって、混合物 40 の混練状態を T_1 緩和時間という客観的な数値によって把握することができる。また、混合物 40 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_2 緩和時間を測定した場合でも、上述のように、 T_2 緩和時間が水分子の運動性と高い相関性があるため、混合物 40 の混練状態を T_2 緩和時間という客観的な数値によって把握することができる。

【0037】

ここで留意すべきことは、測定時期が異なることによって NMR 装置の磁場強度の変化・変動が生じたときには、測定対象物が同じ組成で同じ混練状態の混合物 40 であっても、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間の実測値は、異なる時期に測定したもの間で異なってしまうことである。図 4 においても、同じ組成の混合物 40 であるにも関わらず、測定時期が異なっているため、測定時 X（図 4 中の 1 点鎖線）と測定時 Y（図 4 中の破線）との間では、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間の実測値と混練状態との関係を表すグラフにずれが生じている。

30

【0038】

特に、図 4 に示す例のように、測定時 X での状態 B の T_1 緩和時間の実測値である t_{1X_B} と、測定時 Y での状態 C の T_1 緩和時間の実測値である t_{1Y_C} とが同じ値である場合、測定時 X、Y において、共に状態 B にある混合物 40 を抽出しようとしても、 T_1 緩和時間の実測値のみからでは、測定時 X、Y の混合物 40 のうちのいずれが状態 B にあるのか正確に把握できない。例えば、測定時 X の T_1 緩和時間の実測値が t_{1X_B} の時に混合物 40 が状態 B であると知ったことに基づき、後の測定時 Y において、 T_1 緩和時間の実測値が t_{1X_B} と同一値である t_{1Y_C} の時の混合物 40 を抽出すれば、目的とする状態を既に経過した混練物 40 を抽出したことになり、状態 B から状態 C への変化が不可逆的なものであるときには目的とする状態 B の混合物 40 を抽出する機会を完全に逸してしまうことにもなる。

40

【0039】

上記の問題に対処するため、本発明の校正用試料 1 によって測定された基準値を用いることによって、例えば測定時 X に測定された ^1H -NMR の T_1 緩和時間の実測値の曲線（図 4 中の 1 点鎖線）上にプロットされるように、測定時 X とは異なる任意の時期（例え

50

ば測定時 Y) に測定された ^1H -NMR の T_1 緩和時間の実測値を校正する。この校正によれば、測定時が異なる場合であっても、混合物 40 の特定の状態と、混合物 40 に含まれる水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間との間に 1 対 1 の関係をつくることができる。

【0040】

本発明の校正用試料 1 として多孔質材 3 に液体の水 33 を含浸させた実施形態を適用した場合、この校正用試料 1 に含有される水分子は、長い T_1 緩和時間を示す水分子の集団 (液体状態の水の塊) 内にあるもの (例えば、図 2 中の枠 α 内の水分子) と、短い T_1 緩和時間を示す多孔質材の細孔 11 の内壁 15 と接触しているもの (例えば、図 2 中の枠 β 内の水分子) および封入材 5 と接触しているもの (例えば、図 2 中の枠 γ 内の水分子) とを含んでいる。

10

【0041】

そして、上記の校正用試料 1 では、多孔質材 3 の細孔 11 が形状を変えないため、水分子の集団 (液体状態の水の塊) 内にある水分子 (図 2 中の枠 α 内) と、多孔質材の細孔 11 の内壁 15 に接触している水分子 (図 2 中の枠 β 内) および封入材 5 に接触している水分子 (図 2 中の枠 γ 内) との割合が時間経過に関わらず殆ど変化しない。すなわち、検出箇所の磁場強度など条件が全く同じときには、本発明の校正用試料 1 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間は、異なる時期に測定したとしても、特定値、またはその特定値からわずかな誤差範囲内にある値しか示さない。校正用試料 1 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間の測定値が異なる測定時で変化していた場合には、この測定値の変化は、測定対象物である校正用試料 1 自体の変化でなく、NMR 現象に影響を及ぼす環境的要因、すなわち測定箇所の磁場の変化や変動を反映したものともみなすことができる。

20

【0042】

したがって、本発明の校正用試料 1 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする T_1 緩和時間の測定値を校正用の基準値とし、この基準値が異なる時期で変動した場合、基準値の変動分を T_1 緩和時間の実測値の校正に利用すれば、得られた校正値と混合物 40 の特定の状態とを 1 対 1 の関係に導くことができる。

【0043】

図 4 を参照し説明すると、測定時 X において T_1 緩和時間 t_{1Xc} を測定するときには、同時に校正用試料 1 に対しても T_1 緩和時間を測定し、 t_{1Xc} を校正するための基準値 (t_{1Xn}) を得る。そして、別の測定時 Y について T_1 緩和時間 t_{1Yb} を測定するときには、同時に基準値 t_{1Xn} の測定に用いたものと同じ校正試料 1 に対して T_1 緩和時間を測定して t_{1Yb} を校正するための基準値 (t_{1Yn}) を得る。例えば、測定時 Y において T_1 緩和時間の実測値 t_{1Yb} を測定した場合、測定時 X、Y の基準値 (t_{1Xn} 、 t_{1Yn})、および測定時 Y の実測値 (t_{1Yb}) を、(式): $t_{1Yb} - (t_{1Xn} - t_{1Yn})$ 、にあてはめて校正を行えば、測定時 X における T_1 緩和時間と混合物 40 の混練状態との関係を表す曲線 (図 4 中の 1 点鎖線) 上に t_{1Yb} についての校正値がプロットされる。これにより、測定時 Y では、 T_1 緩和時間の実測値 t_{1Yb} にあるときに、混合物 40 がちょうど目的とする状態 B にあると判断することができる。

30

40

【0044】

測定時 X において、混練進行中の混合物 40 について、細かい時間間隔にて、混合物 40 に含有される水分子に含まれるプロトン測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間を測定して、混合物 40 の混練状態と T_1 緩和時間の関係を示す基準曲線 (図 4 中の 1 点鎖線に相当) を予め作成しておき、後の測定時において上記の校正を行えば、測定時期にかかわらず、 T_1 緩和時間の校正値を基準曲線上にプロットできるため、混合物 40 の混練状態を客観的に数値化して把握することができる。

【0045】

上記の基準曲線を予め作成する手法で T_1 緩和時間および T_2 緩和時間を校正する際には、基準曲線の作成時に用いる校正用試料 1 (図 4 の測定時 X の 1 点鎖線を基準曲線とす

50

る場合には、測定時 X に基準値 t_{1Xn} を測定した校正用試料) と、基準曲線を用いて校正される T_1 緩和時間の実測値の測定時に用いる校正用試料 1 (図 4 の測定時 X の 1 点鎖線を基準曲線とする場合には、測定時 Y に基準値 t_{1Yn} を測定した校正用試料) とは、同じものであることが最も望ましい。例えば、別個の校正用試料 1 において、多孔質材 3 の細孔 11 における平均細孔径および細孔容積率、並びに多孔質材 3 に含浸された液体 13 の質量換算での含有率が同じ場合、 ^1H -NMR の観察核となるプロトンを含む、液体 13 成分の分子の物理化学的状態も殆ど同じであると考えられる。別個の校正用試料 1 が上記のような同一性を有する場合には、これら別個の校正用試料 1 を、それぞれ、基準曲線の作成のための基準値の測定 (図 4 の測定時 X の 1 点鎖線を基準曲線とする場合には測定時 X での基準値 t_{1Xn} の測定) と、この基準曲線にもとづく校正用の基準値の測定 (図 4 の測定時 X の 1 点鎖線を基準曲線とする場合には測定時 Y での基準値 t_{1Yn} の測定) とに使用をすることも可能である。

10

【0046】

本発明の校正用試料 1 では、多孔質材 3 の細孔 11 が、細孔径 $0.2 \sim 1000 \text{ nm}$ 、且つ細孔容積率 $0.1 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{g}$ であることが好ましい。多孔質材 3 の細孔径は、1 個の水分子の大きさに近い 0.2 nm 以上であることにより、細孔 11 が水を充填しやすくなる。また、細孔径が 1000 nm 以下であることにより、細孔 11 の毛細管圧力によって生じる細孔 11 の水分子の保持力が、水の蒸発力より大きくなる。その結果として、水が細孔 11 内に一旦充填されるとそのまま細孔 11 内に保持されやすくなる。また、液体の吸収速度および吸収量の観点から、多孔質材 3 の細孔径は $1 \sim 10 \text{ nm}$ であることがより好ましい。多孔質材 3 の細孔容積率が、 $0.1 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{g}$ であることによって、細孔 11 を完全に液体 13 にて充満させた時、適切な液体含有率となる。また、セラミックス坯土の混練状態を ^1H -NMR の T_1 緩和時間または T_2 緩和時間で評価する場合には、セラミックス坯土に近い液体含有率に設定するため、細孔容積率は、 $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることがより好ましい。

20

【0047】

本発明の校正用試料 1 では、多孔質材 3 は、質量換算での液体 13 の含有率が $11 \sim 80\%$ であることが好ましい。上記の液体 13 の含有率が、 $11 \sim 80\%$ であるとき、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間の測定範囲内になる。例えば、静磁場強度 0.3 T の NMR 装置を使用し、セラミックス坯土を測定する場合、 T_1 緩和時間はおおよそ $20 \sim 100 \text{ msec}$ となるが、同じ設定で $\pm 1\%$ 以内の精度で測定可能な T_1 緩和時間の測定範囲はおおよそ $10 \sim 150 \text{ msec}$ となる。したがって、上記液体の含有率は、セラミックス坯土の測定に適した設定の場合には、特に適している。また、セラミックス坯土の混練状態を ^1H -NMR の T_1 緩和時間または T_2 緩和時間で評価する場合には、セラミックス坯土に含有される液体成分の分子に含まれるプロトンを測定対象とする ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の実測値と近い ^1H -NMR の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間が基準値として測定されるため、液体 13 の含有率が、 $11 \sim 50\%$ であることがより好ましい。

30

【0048】

細孔 11 が多孔質材 3 において網目状に複雑な形状の内壁 15 を有して存在している場合には、多孔質材 3 の細孔 11 内に液体 13 が含浸された状態は、混合物 40 において固体粒子 31 の表面を液体 13 が被覆している状態を擬似しているともいえる (図 2 と図 3 A ~ 3 C とを比較)。本発明の校正用試料 1 は、このような ^1H -NMR の観察核を含む分子が置かれる環境の共通性から、固体粒子 31 と液体 13 との混合物 40 を測定対象物とするケースに用いることが好ましく、例えば、セラミックスの混合や成形工程において、セラミックス (固体粒子) と水やメタノールなどの液体との混合・混練過程における混練度合いの評価には有効である。

40

【0049】

ここまで、測定対象物に含有される水 (H_2O) が測定対象 (観察核) となるプロトン (^1H) を含む分子であり、 ^1H -NMR の T_1 緩和時間のみを測定する場合について主

50

に説明した。測定対象物の構成や観察核となるプロトンを含む分子の種類によって、 ^1H -NMRの T_1 緩和時間および T_2 緩和時間のプロファイルに相違はあるものの、上記の原理は、基本的に、測定対象物における観察核を含む液体の成分の分子が水(H_2O)以外であるときや、 ^1H -NMRの T_2 緩和時間を校正するときにも適用できる。

【0050】

例えば、観察核となるプロトン(^1H)を含んだ液体の成分となる分子には、メタノール(CH_3OH)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)をはじめするプロトンを含むアルコール類や、その他プロトンを含む化合物、例えば油類を挙げることができる。アルコールは、メタノールやエタノールなどの一価のアルコール、エチレングリコールやグリセリンなどの多価アルコールのいずれでもよい。なぜなら、いずれもプロトンを相当量含有する液体であり十分な信号強度が得られるからである。

10

【0051】

目的とする測定対象物に含有される水分子に含まれるプロトンを測定対象とする ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値を校正する場合には、観察核となるプロトン(^1H)を含んだ分子の種類が同じになるように、多孔質材3の細孔11に水を含浸させた校正用試料1を用いることが好ましい。

【0052】

本発明の校正用試料1では、多孔質材3は、多数の細孔を有する材質のものであれば特に限定されないが、形状の安定性、保水性がよいものが望ましいため、シリカゲル、ゼオライト、活性炭からなることが好ましい。多孔質材3としては、上記した3種のうちの1種のみを使用してもよい。あるいはシリカゲルの粒子と活性炭の粒子を混ぜ合わせて使用するということにより上記した3種のうちの2種または3種全てを多孔質材3として使用してもよい。

20

【0053】

本発明の校正用試料1では、封入材5は、多孔質材3の細孔11内に含浸させた液体13が蒸発等によって細孔11内から失われないように液体13を含浸させた多孔質材3を封入して液体13の含浸状態をそのまま保持することが可能な材質のものや、 ^1H -NMRの信号を出力しないものや、物理的な要因が加わっても形状的变化が無いものであることが好ましい。例えば、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル系樹脂、およびゲル化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種からなることが好ましい。

30

【0054】

容器は、 ^1H -NMRの信号を出力しないものや、物理的な要因が加わっても形状的变化が無いものであることが好ましい。このような容器としては、例えば、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル系樹脂などの樹脂から選ばれる少なくとも1種のもので取り扱い上は容易であるため好ましい。また、容器にはセラミックス材料に代表される固体酸化物材料からなるものなども用いることが可能であるが、これらは一例に過ぎず限られたものではない。

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0056】

(1) 観測核(^1H)を含む分子が水(H_2O)の場合：

焼成によってコーディエライト組成となるように調製された坏土(以下、「Cd坏土」)を測定対象物とし、この測定対象物に含有される水分子に含まれるプロトンを観測核とした場合について述べる。

【0057】

(校正用試料の作製)

(参考例1)

多孔質材であるシリカゲル(豊田化工製 シリカゲルA型、平均細孔径24、細孔容

50

積 $0.46 \text{ mm}^3 / \text{g}$) 40 g を充分の量のイオン交換水が入っている容器に入れ、無水状態を示す青色からピンク色にシリカゲルの色が変化することを指標に、シリカゲルを完全飽和させた。吸水させたシリカゲルを、 12 時間自然乾燥してその表面に付いた水を除き、樹脂フィルムによって空気を抜いた状態にてナイロン樹脂フィルムを容器として真空封止して、NMR測定装置による測定まで保存した。

【0058】

(参考例2)

多孔質材であるゼオライト(主成分は NaAlO_2 と Al_2O_3)(東ソー製ゼオラム A-3) 30 g を、充分の量のイオン交換水が入っている容器に入れてホットプレートで加熱しながら約 3 時間にわたって水を含浸させた。吸水させたゼオライトを 12 時間自然乾燥してその表面に付いた水を除き、樹脂フィルムによって空気を抜いた状態にてナイロン樹脂フィルムを容器として真空封止して、NMR測定装置による測定まで保存した。

10

【0059】

(参考例3)

多孔質材であるシリカゲル(豊田化工製 シリカゲルA型、平均細孔径 2.4 nm 、細孔容積 $0.46 \text{ cm}^3 / \text{g}$) 40 g を充分の量のイオン交換水が入っている容器に入れ、無水状態を示す青色からピンク色にシリカゲルの色が変化することを指標に、シリカゲルを完全飽和させた。吸水させたシリカゲルを、 12 時間自然乾燥してその表面に付いた水を除き、アクリル樹脂製瓶に装入し、シリカゲル同士の隙間及びシリカゲルと瓶の隙間に空気が充満されたまま、蓋をし、NMR測定装置による測定まで保存した。

20

【0060】

(実施例1)

多孔質材であるシリカゲル(豊田化工製 シリカゲルB型、平均細孔径 6 nm 、細孔容積 $0.75 \text{ cm}^3 / \text{g}$) 40 g を充分の量のイオン交換水が入っている容器に入れ、無水状態を示す青色からピンク色にシリカゲルの色が変化することを指標に、シリカゲルを完全飽和させた。吸水させたシリカゲルを、 12 時間自然乾燥してその表面に付いた水を除き、容器のアクリル樹脂製瓶に装入し、シリカゲル同士の隙間及びシリカゲルと瓶の隙間に封入剤としてエポキシ樹脂を埋め込んで、蓋をし、NMR測定装置による測定まで保存した。

30

【0061】

(校正用試料における水の含有率の計測)

上述のシリカゲル、およびゼオライトにおける含水量は、自然乾燥が終了した試料を 120°C にて加熱して乾燥質量を計測し、この乾燥質量によって加熱前の試料の質量を除した値とした。表1に参考例1～3、実施例1の校正用試料に含まれる多孔質材における含有率[質量%:水の質量/(水の質量+多孔質材の質量) $\times 100$]の結果を示す。

【0062】

【表1】

	多孔質材料の種類	水の含有率(%)
参考例1	シリカゲル	32
参考例2	ゼオライト	28
参考例3	シリカゲル	32
実施例1	シリカゲル	42

40

【0063】

(校正用試料の水分飛散率)

4個の参考例1の校正用試料について、経過日数1日目、同2日目、同15日目、および同30日目(校正用試料の製造日を経過日数0日目とする)に各1試料、常温から 120°C まで昇温をしたときの水分飛散率を測定した。水分計は(株)エー・アンド・ディ社

50

製の赤外線水分計 M X - 5 0 を用いた。定常温度を 1 2 0 、常温から 1 2 0 までの昇温速度を 2 . 5 / 秒にした。この条件では、常温から 1 2 0 までの昇温時間は約 4 0 秒で、6 5 までの昇温時間は約 1 6 秒となる。水分飛散率は、水分蒸発による校正用試料の質量の変化量 Δm と製造直後の校正用試料の質量 m_0 との比で算出されるものである。本試験では、水分飛散率をリアルタイムで測定した（水分飛散率の推移を測定した）。結果を表 2 に示す。4 個の参考例 1 の校正用試料は、経過日数 1 日目 ~ 3 0 日の期間中において水分飛散率の推移は同じであった。詳しく述べると、上記の期間中において、4 個の参考例 1 の校正用試料は、いずれも常温から 5 0 まで昇温する間には水分の蒸発が確認されなかった。そして、6 3 のときに水分飛散率が 0 . 1 % となった。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

経過日数	1	2	15	30
水分飛散率0.1%時の温度	63℃	63℃	63℃	63℃

【 0 0 6 5 】

（測定対象物の調製）

測定対象物として、以下に述べる C d 坏土を調製した。セラミック材料、有機バインダとして用いるメチルセルロース、界面活性剤として用いるラウリン酸カリウム、および水とし、これら含有物質を混合して混合原料を調製した。混合原料における各含有物質の割合は、セラミック材料 1 0 0 質量部に対して、有機バインダとしてのメチルセルロース 6 質量部、界面活性剤としてのラウリン酸カリウム 1 質量部、および水 2 1 . 5 ~ 3 2 質量部を混合して、混合原料を調製した。この混合原料 1 . 0 k g を加圧ニーダー（トーシン社製、商品名：T D 1 - 3 M 型 加圧ニーダー）を用いて 5 0 分間混練して坏土を調製し、5 0 g を採取した。これら坏土の試料は、乾燥や変性を防ぐため、ナイロン樹脂フィルムを容器として空気を抜いた状態にて真空封止して、N M R 測定を行った。

【 0 0 6 6 】

（N M R 測定装置）

N M R 測定装置は、M R テクノロジー社製の静磁場強度 0 . 3 T の C o m p a c T s a c n を使用した。静磁場強度 0 . 3 T において周波数 1 2 . 8 M H z （1 2 . 8 M H z は、0 . 3 T のときの水分子に含まれる ^1H の共鳴周波数）の高周波の照射に対して共鳴して発せられた N M R 信号を計測した。

【 0 0 6 7 】

（ ^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値）

図 5 に、C d 坏土に含まれる水についての ^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値を棒グラフにて表す。図 5 の棒グラフでは、試料毎の模様を変えている。例えば、経過時間 0 日目に測定した試料 1 は、再び経過時間 3 0 日目に測定した。前記試料とは別に経過時間 3 0 日目に測定された試料 2 については、経過時間 5 3 日目（試料 2 は経過時間 2 3 日目）に再び測定した。他の試料の ^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値についても回数的に連続する異なる時期に 2 回測定した。

【 0 0 6 8 】

図 6 には、試料 1 ~ 9 について、1 回目に測定された T_1 緩和時間の実測値に対する 2 回目に測定された T_1 緩和時間の実測値の変化量を示す。図 6 のグラフでは、2 回目の T_1 緩和時間を測定した経過時間の位置に T_1 緩和時間の実測値の変化量をプロットする。例えば、試料 1 については、 T_1 緩和時間の実測値の変化量を経過時間 3 0 日目にプロットしている。試料 1 ~ 9 は、組成および混合状態が同じであるにもかかわらず坏土に含まれる水についての ^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値の 1 回目と 2 回目との差が - 4 . 2 5 ~ 1 . 2 1 m s e c の範囲内で変化した。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

(^1H -NMRの T_1 緩和時間の校正值)

初回測定した校正用試料の T_1 緩和時間実測値を T_{10} 、 n 日目に測定を行ったときの校正用試料の T_1 緩和時間実測値を T_{1n} 、 n 日目に測定を行ったときの計測対象物の T_1 緩和時間実測値を T_{1p} 、計測対象物の校正值を T_{1m} とした時、 $T_{1m} = T_{1p} + (T_{10} - T_{1n})$ 、の計算式を用いて校正を行った。図7には、参考例1の校正用試料を用いて得た校正值(丸)、参考例2の校正用試料を用いて得た校正值(三角)を示す。試料1~9の坏土に含まれる水についての ^1H -NMRの T_1 緩和時間の校正值の変化量は、参考例1の校正用試料を用いた場合には $-0.18 \sim -0.64 \text{ msec}$ 、参考例2の校正用試料を用いた場合には $-0.43 \sim -0.12 \text{ msec}$ となった。

【0070】

10

(校正用試料自体の ^1H -NMRの T_1 緩和時間の測定)

参考例2, 3、実施例1の校正用試料自体を計測対象として ^1H -NMRの T_1 緩和時間の経時変化を測定した。測定は、経過日数0日目、同7日目、同9日目、同10日目、同18日目、同29日目、同32日目に行った(校正用試料の製造日を経過日数0日目とする)。参考例2, 3、実施例1の校正用試料自体についての ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値を図8の棒グラフに示す。同時に、参考例3の校正用試料についての ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値を基準値して、参考例2, 3、実施例1の校正用試料の ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値を校正した。初回に測定した参考例3の T_1 緩和時間実測値を T_{10} 、 n 日目に測定を行ったときの参考例3の T_1 緩和時間実測値を T_{1n} 、 n 日目に測定を行ったときの計測対象物の T_1 緩和時間実測値を T_{1p} 、計測対象物の校正值を T_{1m} とした時、 $T_{1m} = T_{1p} + (T_{10} - T_{1n})$ 、の計算式を用いて校正を行った。参考例2, 3、実施例1の校正用試料の ^1H -NMRの T_1 緩和時間の校正值を図9の棒グラフに示す。

20

【0071】

参考例2, 3、実施例1の校正用試料自体についての ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値は、いずれも経過日数ごとに同じ変化傾向を示していた。したがって、この実測値の変化は、NMR装置における測定環境の変化に起因することが確認できた。そして、図9に示すように、参考例2, 3、実施例1の校正用試料についての ^1H -NMRの T_1 緩和時間の校正值は、いずれの経過日数でも略一定の値を示していた。したがって、参考例3の校正用試料による ^1H -NMRの T_1 緩和時間の実測値の校正が有効であること、さら

30

【0072】

(2)観測核(^1H)を含む分子がメタノール(CH_3OH)の場合:

(校正用試料の調製)

(参考例4)

シリカゲル(市販品)20gを充分の量のメタノールが入っている容器に入れて5時間吸収させた。メタノールを吸収させたシリカゲルを12時間自然乾燥して表面に付いたメタノールを乾燥させ、樹脂フィルムによって空気を抜いた状態にてナイロン樹脂フィルムを容器として真空封止して、NMR測定装置による測定まで保存した。

40

【0073】

(参考例5)

ゼオライト(市販品)20gを充分の量のメタノールが入っている容器に入れて5時間吸収させた。メタノールを吸収させたシリカゲルを12時間自然乾燥して表面に付いたメタノールを乾燥させ、樹脂フィルムによって空気を抜いた状態にてナイロン樹脂フィルムを容器として真空封止して、NMR測定装置による測定まで保存した。

【0074】

50

(メタノール含有率の計測)

メタノールを吸収させる前のシリカゲル或はゼオライトの質量 m_1 と、メタノールを吸収させた後、自然乾燥を終了した試料の質量 m_2 を計測し、含有率 = $(m_2 - m_1) / m_2$ の計算式を用いてメタノールの含有率を算出した。シリカゲルとゼオライトのメタノール含有率の結果を表 3 示す。

【 0 0 7 5 】

【表 3】

	多孔質材料の種類	メタノールの含有率(%)
参考例4	シリカゲル	11
参考例5	ゼオライト	11

10

【 0 0 7 6 】

(N M R 測定装置)

N M R 測定装置は、M R テクノロジー社製の静磁場強度 0 . 3 T の C o m p a c t S a c n を使用した。静磁場強度 0 . 3 T において周波数 1 2 . 8 M H z (1 2 . 8 M H z は、0 . 3 T のときのメタノール分子に含まれる ^1H の共鳴周波数) の高周波の照射に対して共鳴して発せられた N M R 信号を計測した。

【 0 0 7 7 】

(^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値および基準値)

20

図 1 0 に、坏土及び参考例 1 , 2 の校正用試料に含有される水についての ^1H - N M R の T_1 緩和時間の実測値、および、参考例 4 , 5 のメタノールを含浸させたシリカゲルおよびゼオライトの校正用試料の T_1 緩和時間を示す。 T_1 緩和時間の実測値および基準値の測定は 2 時間ごとに 4 回実施した。メタノールを含浸させた校正用試料の T_1 緩和時間の実測値も、C d 坏土の T_1 緩和時間の実測値と近い値を示しており、測定時期による変化も同じ傾向であることが確認された。

【 0 0 7 8 】

(校正用試料に含浸させるプロトンを含む液体の必要含有率範囲)

多孔質材であるシリカゲル (豊田化工製 シリカゲル A 型、平均細孔径 2 4 、細孔容積 0 . 4 6 m m ³ / g) を 4 0 g ずつ 3 水準を用意した。それぞれ水の含有率が 1 0 % 、 3 0 % 、 5 0 % となるまで水を含浸させ、樹脂フィルムによって空気を抜いた状態にてナイロン樹脂フィルムを容器として真空封止して、N M R 測定装置により測定を行った。表 4 にその結果を示す。水の含有率 1 0 % の試料は N M R 信号が確認できなかったため、水の含有率 1 1 % の試料を追加した。

30

【 0 0 7 9 】

【表 4】

水の含有率(%)	T_1 緩和時間 (msec)
10	No signal
11	23.08
30	43.20
50	64.23

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

本発明は、 ^1H - N M R の T_1 緩和時間および T_2 緩和時間の校正用試料として利用できる。

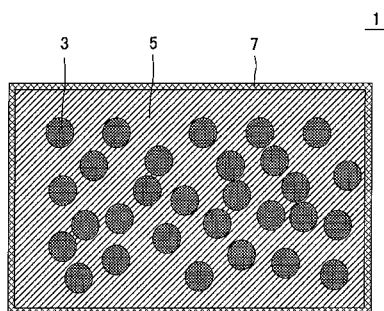
【符号の説明】

【 0 0 8 1 】

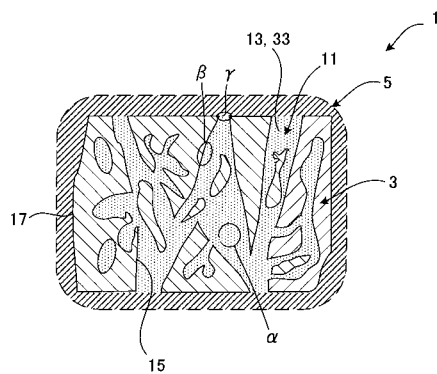
50

1 : 校正用試料、3 : 多孔質材、5 : 封入材、7 : 容器、11 : 細孔、13 : 液体、15 : 内壁、31 : 固体粒子、32 : 、33 : 水、35 : 塊、40 : 混合物。

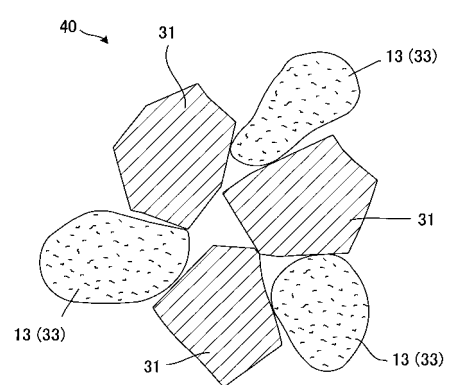
【図1】



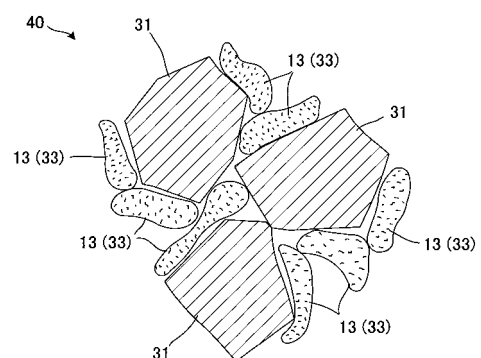
【図2】



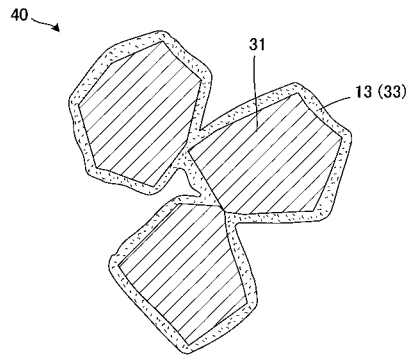
【図3A】



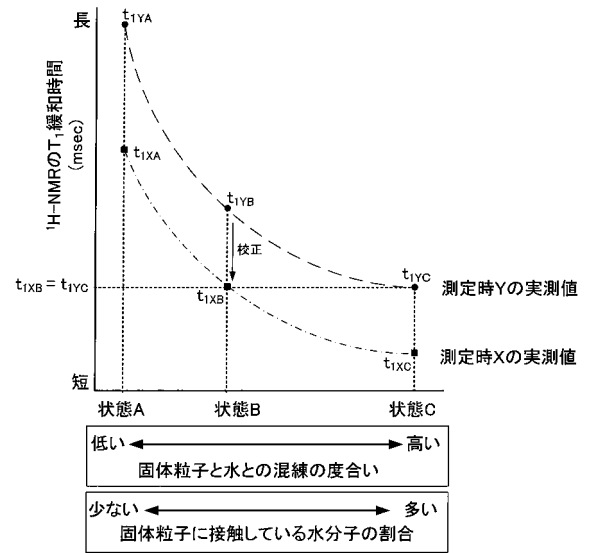
【図3B】



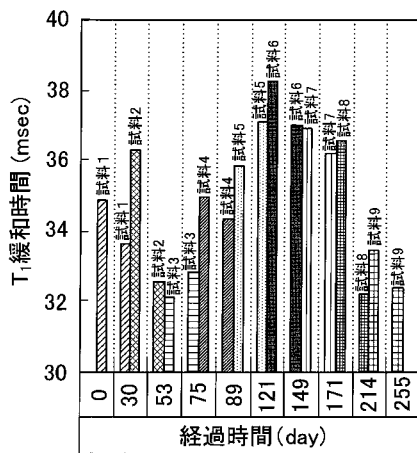
【図3C】



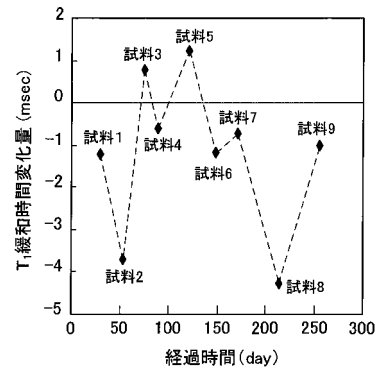
【図4】



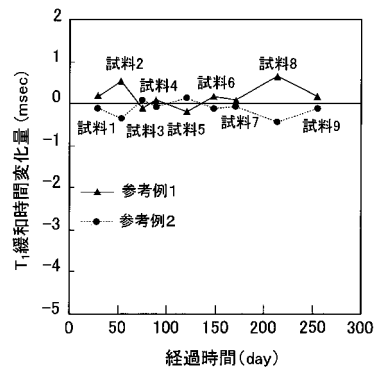
【図5】



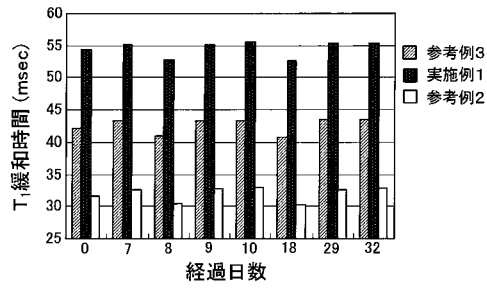
【図6】



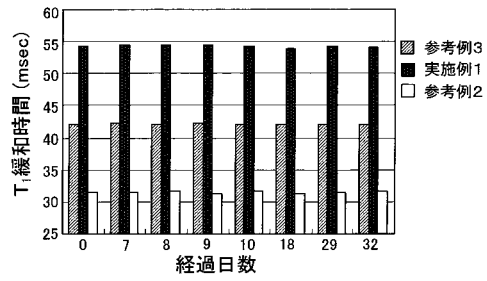
【図7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

