

1 5.01 生薬試験法

2 10.4 qNMR実施の際の注意事項の項を次のように改める。

3 10.4. qNMR実施の際の注意事項

4 qNMRを実施するには、不純物のピークとの分離に要する
5 分解能、更には検出感度を考慮して、少なくとも ^1H 核で400
6 MHz以上の共鳴周波数を持つ磁場で、 ^{13}C 核について精度良く
7 ゲート付きデカップリングできる機器が必要である。また、プ
8 ローブのチューニングとシムが最適に調整され、受信機の受信
9 感度が適正な条件で測定する必要がある。

10 qNMRの実施対象となる定量用試薬については、9.41試薬・
11 試液の項に試薬と内部基準物質の採取量が規定されている。両
12 者の秤量には高い精度が求められることから、天びんの最小計
13 量値を加味し、ウルトラマイクロ化学はかりを用い、採取量は、
14 天びんの最小計量値以上でなければならない。規定された両者
15 の採取量は、バリデートされた現実的な最低量を記載したもの
16 である。したがって、両者が完全に溶解できる場合には、量比
17 を保った上、増量して測定した方が、スペクトルのSN比が改
18 善され、ほとんどの場合より精度が高い測定となる。また、な
19 るべく多い積算回数で測定する方が、スペクトルのSN比が改
20 善され、より精度が高い測定となるが、数時間以上の測定とな
21 る場合には、磁場と機器の安定性を考慮する必要がある。また、
22 重水素化率が高い重溶媒を使用する方が、若干ではあるが感度
23 が向上する。さらにSN比が改善されると、スペクトル上これ
24 まで見えていなかった不純物シグナルが検出される場合がある。
25 このような不純物に由来するシグナルの存在が明確になったと
26 きは、そのシグナルが存在する化学シフトの範囲は、絶対に積
27 分対象としてはならない。また、NMR測定用重水素化溶媒や
28 内部基準物質のBTMSB- d_4 やDSS- d_6 においても、僅かな不
29 純物のシグナルが観測されており、これらの不純物シグナルの
30 範囲を、qNMRの測定の前に把握しておくことが重要である。
31 さらに、測定溶媒中に長時間保存すると、僅かずつではあるが
32 不純物シグナルが増えることが確認されており、qNMRの測
33 定は、試料調製後、直ちに実施すべきである。なお、不純物シ
34 グナルの確認にはqNMR条件でNMRを測定する必要はないが、
35 スピニングを行わず、 ^{13}C 核のデカップリング条件下で測定し
36 た方が、サテライトシグナルとの区別が容易である。また、
37 qNMRで使用する内部基準物質BTMSB- d_4 やDSS- d_6 は、テ
38 トラメチルシラン(有機溶媒中)やDSS(重水中)を化学シフト(δ)
39 の基準としたとき、それぞれ0.2 ppm, 0.1 ppm程度の化学シ
40 フト値を持つが、qNMRを測定する際には、便宜上、これら
41 の内部基準物質の化学シフトを0 ppmとして、他のシグナルの
42 化学シフトを示している。

43 なお、NMRで用いられる信号のSN比計算は信号強度/(2×
44 雑音強度)の式で行われ、この雑音強度はノイズ領域の個々の
45 ノイズ強度を二乗平均平方根で求めた値である。

46