

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750077

研究課題名(和文)常磁性物質定量用新規一次標準分析法の開発

研究課題名(英文)Development of a future potential primary direct method for quantifying paramagnetic substances

研究代表者

松本 信洋(Matsumoto, Nobuhiro)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：30358048

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：一次標準分析法の一種である一次標準直接法は物質量の標準物質を用いる事なく、分析対象成分を直接定量できる定量分析法である。将来の一次標準直接法となる事を目指して、キュリー・ワイスの法則に基づく磁気定量分析法を提案し、その原理の妥当性確認を行った。分析対象は不対電子をもつ原子であり、希土類イオン・有機フリーラジカル等が該当する。分析試料のマトリックスは閉殻電子のみをもつ原子で構成されている必要がある。酸化ガドリニウムと酸化ケイ素の混合粉末、および、3種類の高純度有機化合物を定量した結果、分析値の相対拡張不確かさは約5%であるが、この不確かさの範囲内で直接定量が可能である事を確認した。

研究成果の概要(英文)：Such as coulometry, gravimetry and freezing point depression method, 'primary direct methods of measurement for the amount of substance' plays an important role in both analytical chemistry and chemical metrology. These primary direct methods can measure purities of various chemicals. We have developed a quantitative magnetic analytical method using Curie-Weiss law for future potential primary direct method to quantify atoms with unpaired electrons in diamagnetic matrix. For the experimental validation of principle of this analytical method, powder mixture samples of gadolinium oxide and silicon oxide and three high-purity organic compounds with free radicals were quantified. As the results, this magnetic analytical method successfully quantified the gadolinium ion or stable nitroxyl radicals, although the relative uncertainty of analytical values were approximately 5%.

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：機器分析

キーワード：磁気分析 計量学 化学計量 トレーサビリティ 標準物質 国際単位系 希土類 ラジカル

1. 研究開始当初の背景

一次標準測定法は、物質量の認証標準物質の認証値である濃度または純度の分析(値付け)に広く使用されている。多くの機器分析法による定量分析では、物質量の標準物質による検量線作成による校正を必要とする。それに対して、一次標準測定法の一つである一次標準直接法は、物質量の標準物質を参照する事なく測定試料の濃度等を直接定量できる分析法である。国際度量衡局物質諮問委員会によって承認されている一次標準直接法は、電量分析法・凝固点降下法・重量法の3種類のみであり、各分析法によって分析対象成分または分析可能な試料の種類が異なる。例えば、電量分析法の場合、金属イオンの個数は、電気分解に要した電気量と金属イオンの価数、物理定数から求める事ができ、計量学的な矛盾がない。もう一つの一次標準測定法である一次標準比率法に該当する分析法としては、同位体希釈質量分析法・滴定法があるが、いずれも物質量が認証値である標準物質を必要とする。欧米を含む世界の国立標準研究所では、既存の一次標準直接法の高精度化の研究が行われている。また、一次標準比率法となりうる定量分析法として、核磁気共鳴法・中性子放射化分析法による定量も行われている。しかしながら、一次標準直接法としての新規定量分析法の開発は行われていなかった。

2. 研究の目的

将来の新規一次標準直接法の候補となることを長期目標として、固体試料中の電子の磁性を利用する新規磁気定量分析法を提案する。そして、実際に適当な試料をその分析法により定量することによって、原理の妥当性確認を行う。その妥当性確認により、当分析法の精確さと検出可能な最低濃度を明らかにする。

3. 研究の方法

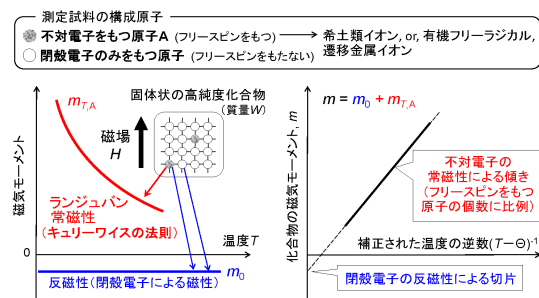


図1 本定量分析法の原理 (試料が高純度化合物の場合)

図1は本研究による定量分析法の原理である。質量  $W$  が既知である固体試料中に一定の磁場  $H$  が印加されている場合、試料中の閉殻電子は磁気感受率(磁気モーメント,  $m$ )が温度  $T$  に関係なく一定である弱い反磁性を示す。ここで、 $H$  は強磁場ではなく通常の磁力計で

発生できる程度の強さの磁場であり、一定温度で  $H$  を変化させたときに  $m$  と  $H$  の間に比例関係が成り立つ。それに対して、試料中に不対電子をもつ原子があると、その不対電子はキュリーの法則に従う温度変化を示す。不対電子をもつ原子としては、希土類イオン・遷移金属イオン・有機フリーラジカルがある。磁力計により測定する試料の  $m$  を縦軸、横軸が試料温度の逆数であるグラフを作成し、回帰分析を行うと、その回帰直線の切片は試料中の閉殻電子による磁気モーメント  $m_0$  となる。それに対して、その回帰直線の傾き  $c_{Curie}$  は、 $H$  と試料中の不対電子によるフリースピンの個数  $n_A$ 、そのスピン1個あたりの有効磁気モーメントの理論値  $\mu_{eff}$ 、種々の物理定数による以下の測定方程式で表現できる。

$$n_A = 3k_B c_{Curie} (\mu_0 \mu_{eff}^2 H)^{-1}, \quad (1)$$

$$\mu_{eff} = g_J [J(J+1)]^{1/2} \mu_B, \quad (2)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $\mu_B$  はボーア磁子であり、いずれも物理定数である。 $g_J$  はランダウの  $g$  因子、 $J$  は合成角運動量であり、いずれもパウリの排他原理とフントの規則に基づく電子配置から求めることができる。 $n_A$  以外は全て既知の値であるため、この傾き  $c_{Curie}$  から試料中の不対電子をもつ原子の個数を直接求めることができる。そして、最終的に、分析対象成分の質量分率  $x_{anal}$  を得る。

以上の原理の妥当性確認を目的として、質量比混合法により調製した酸化ガドリニウム ( $Gd_2O_3$ ) と酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) の混合粉末、および、製造メーカーによる純度値が既知であり安定なニトロキシルラジカルをもつ3種類の高純度有機化合物粉末の定量を試みた。前者の場合、 $Gd^{3+}$  自由イオンの電子配置より、有効磁気モーメントの理論値は  $7.9373 \mu_B$  である。質量比混合法による調製では、製造メーカーによる純度が 99.999% 以上の高純度  $Gd_2O_3$  粉末および反磁性物質である高純度  $SiO_2$  粉末を電子天秤で秤量したのち、乳鉢で約1時間混合した。質量比混合法による「調製濃度」と本磁気定量分析法による「分析濃度」を比較することによって、妥当性確認を行った。ニトロキシルラジカルをもつ3種類の高純度有機化合物の場合、ニトロキシルラジカルの有効磁気モーメントは  $1.7341 \mu_B$  である。本分析法により試料中のラジカルを測定してそれを純度に換算した「分析純度」と製造メーカーによる「メーカー純度」を比較した。

各試料の磁気モーメントの温度依存性測定には、カンタムデザイン製磁化測定システム(MPMS)を用いた。試料振動型トランスポート(RSO)オプションを取り付けた状態で使用した。MPMS で測定する試料の秤量には、読取限度が 0.01 mg の電子天秤を用いた。粉末試料を数十 mg、セルロースカプセル(サ

イズ：日本薬局方4号)の底に入れ、カプセル内の残りの空間は木綿を充填した。そしてそのカプセルを試料ホルダーであるストローに固定し、その試料ホルダーを試料振動型トランスポート(RSO)オプション用の試料ロッドに取り付け、MPMS 試料空間内にセットした。磁気モーメントの測定条件では、"DC measurement mode"に設定した。

#### 4. 研究成果

複数の濃度の  $Gd_2O_3-SiO_2$  混合粉末を調製し、磁気モーメントの温度依存性を測定した結果、340~220 K の温度範囲で良好な回帰直線が得られた。調製濃度  $x_{grav}$  が 1~0.008 kg/kg の範囲で、本分析法による  $Gd_2O_3$  濃度  $x_{anal}$  と  $x_{grav}$  の間には約 10%の差が見られた。

MPMS 試料空間内で試料に印加される磁場、セルノックスセンサーによる測温値、超伝導検出コイルによる磁気モーメント測定値の信頼性確保のため、エコー電子製 NMR 磁場測定器 ETM-600M、ネツシン製白金抵抗温度計、米国標準技術研究所(NIST)が認証した磁気モーメントの標準物質(1mm の鉄イットリウムガーネットの球)を用いた校正を行った。NMR 磁場測定器については直径 9 mm の MPMS 試料空間に挿入することができる長さ 1.5 m・直径 8.1 mm の特注プローブを制作して、検出コイル付近の磁場(磁束密度)を測定した。その結果、設定磁場(磁界の強さ)795.775 kA/m (10.0000 kOe)と磁場(磁束密度)測定値の間に 0.1%の差が見られた。設定温度 340.00~80.00 K の範囲で、長さ 1.5 m・直径 2 mm の白金抵抗温度計で検出コイル付近の温度を測定した結果、設定温度と白金抵抗温度計による測温値との間には約 0.3%の差があった。図2の設定温度 300 K における磁気モーメント標準物質の測定では、同標準物質の認証値の不確かさの範囲内で MPMS による磁気モーメント測定値と認証値は一致した。同標準物質の磁気モーメントを 15 回繰り返し測定した時の相対標準偏差は 0.01~0.4%であった。しかしながら、試料の取り外し・再セットの操作に由来する何らかの原因によって、最終的な拡張不確かさが 1.8%になった。この原因を明らかにして不確かさを減少させていく事は本研究の今後の課題の一つである。以上の結果を元に磁場・温度・磁気モーメントの補正および不確かさを求めた。

キュリーの法則は物質中の磁気モーメント間に全く相互作用がない理想的な条件で成立する科学法則である。分子場に起因する不対電子間の相互作用によるワイス温度  $\Theta$  が導入されたキュリー・ワイスの法則があるが、この場合、磁気モーメントの温度依存性のデータについて回帰分析を行うときに、三つの未知パラメーター $\Theta$ 、 $c_{Curie}$ 、 $m_0$ の値とこれらの不確かさを同時に求める必要がある。そのため、自作の非線形最小自乗法プログラムにより、80 K~340 K の温度範囲で前述の

$Gd_2O_3-SiO_2$  混合粉末の磁気モーメント測定を行い、このプログラムで回帰分析を行った結果、図3のように  $x_{anal}$  と  $x_{grav}$  間に約 2%の差が見られた。 $x_{anal}$  の拡張不確かさは約 5%であるため、この不確かさの範囲内で一致している。

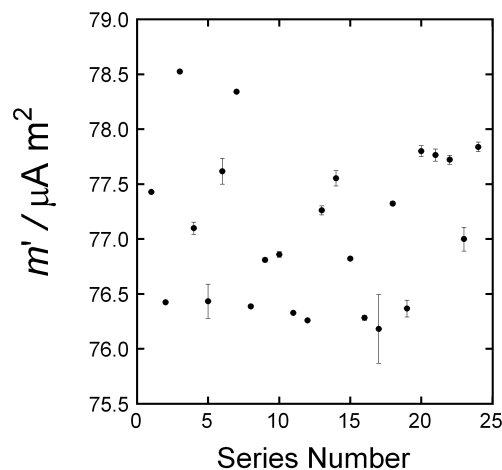


図2 磁力計による磁気モーメント標準物質の磁気モーメント  $m'$  の繰り返し測定結果 [各エラーバーは磁気モーメントを  $n=15$  回繰り返し測定したときの標準偏差の2倍の値である。磁気モーメント標準物質の認証値は  $77.096 \mu A \cdot m^2$  (拡張不確かさ  $0.15 \mu A \cdot m^2$ )]

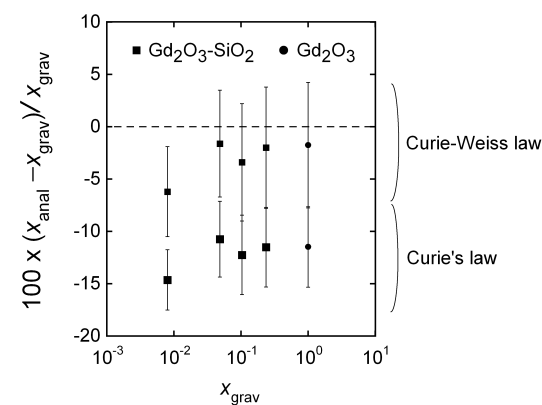


図3 高純度  $Gd_2O_3$  粉末および  $Gd_2O_3-SiO_2$  混合粉末試料の質量比混合による調製濃度  $x_{grav}$  と本分析法による分析濃度  $x_{anal}$  の比較

高純度有機化合物粉末を試料とした妥当性確認では 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl(TEMPO), 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine(TEMPOL), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Benzoate (安息香酸 4-Hydroxy-TEMPO) を用いた。いずれの化合物も 300 K~80 K または 260 K~80 K の磁気モーメントのデータについて回帰分析を行った結果、良好なフィッティングが可能であった。表1にこれらの試薬の製造メーカーによる「メーカー純度」と本分析法による「分析純度」の結果をまとめた。「メーカー純度」

は、いずれもガスクロマトグラフ(GC)法によるものであり、差数法または面積百分率法にて算出されているものである。GC法による固体試料分析の場合、固体を加熱して気化させてからカラムに導入する必要があるため、気化したときに試料の一部が熱分解されている恐れがある。それに対して、本磁気定量分析法では室温または保管温度(冷蔵温度)から低温まで固体試料を冷却しながら、固体のまま非破壊的に定量できる長所がある。TEMPOと安息香酸4-Hydroxy-TEMPOの分析純度  $x_{anal}$  はほぼ 100%であるのに対して、TEMPOLの  $x_{anal}$  は100%よりも約2%高い値を示している。3種類の高純度化合物の中で、TEMPOLでは10 K付近で反強磁性転移が起こる事と何らかの関係があるものと推察される。

表 1 ニトロキシラジカルをもつ高純度有機化合物試料の本磁気定量分析法による分析純度  $x_{anal}$  とメーカー純度の比較

高純度有機化合物名	メーカー純度	分析純度 100* $x_{anal}$ (kg/kg)
TEMPO	99.5wt%	100.3 (6.4)
安息香酸	98.5%	100.6 (4.8)
4-Hydroxy-TEMPO TEMPOL	99.5wt%	102.3 (4.0)

以上の妥当性確認より、本研究による測定条件下では、本分析法は「分析化学便覧 改訂五版 日本分析化学会編 丸善(2001)」の表 1.3 による分類では、試料の絶対量が 10~100 mg である半微量分析、目的成分の相対量が 100%~0.1%である常量成分分析(主成分分析および少量成分分析)、目的成分の分離がない共存分析に該当する。また、既存の一次標準直接法は破壊分析であるのに対して、本分析法は非破壊的分析法である。分析値の相対拡張不確かさは約 5%であるのが現状であるが、その不確かさの範囲内では直接定量が可能である。

今後は、本分析法の精度改善のために、図 2 の磁気モーメント測定値の再現性向上、および、80 K 未満の低温領域での MPMS 温度センサーの校正と 80 K 未満での磁気モーメントの温度依存性により、分析値の相対拡張不確かさが 1%未満になるように試みる予定である。また、式(2)における  $g_J$  または自由電子の  $g$  値は不対電子が周囲の原子から全く相互作用を受けていない場合の理論値であるため、電子スピン共鳴(ESR)測定で得られる  $g$  値に置き換えることにより、分析値の正確さ向上を試みる予定である。さらに、本分析法のアプリケーションの開拓に取り組み、将来の一次標準直接法として確立すること

を目指していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

松本信洋、加藤健次、A quantitative magnetic analytical method using Curie's law for mixture of paramagnetic and diamagnetic substances, Metrologia, 査読有, 49, 2012, 530-537. DOI:10.1088/0026-1394/49/4/530

[学会発表](計5件)

松本信洋、加藤健次、キュリーの法則に基づく常磁性物質定量用磁気分析法の検討、日本分析化学会第 61 年会、2012 年 09 月 19 日、石川県、金沢大学角間キャンパス。

松本信洋、加藤健次、キュリー・ワイスの法則に基づく常磁性物質定量用磁気分析法の検討、第 73 回分析化学討論会、2013 年 05 月 18 日、北海道、北海道大学函館キャンパス。

松本信洋、加藤健次、下坂琢哉、A quantitative magnetic analytical method using Curie-Weiss law for paramagnetic substances as a future candidate of primary direct method - principle and its experimental validation using powder mixtures of gadolinium oxide and silicon oxide -, Euroanalysis 2013 (17<sup>th</sup> the Euro, 2013 年 08 月 27 日、Poland、Warsaw University of Technology

松本信洋、下坂琢哉、新規一次標準直接法の開発を目的としたキュリー・ワイスの法則に基づく磁気定量分析法の検討、2013 年 10 月 25 日、第 52 回電子スピンサイエンス学会年会、埼玉県、大宮ソニックシティ

松本信洋、下坂琢哉、キュリー・ワイスの法則に基づく常磁性物質定量用磁気分析法の検討、日本磁気科学会第 8 回年会、2013 年 11 月 22 日、宮城県、東北大学片平さくらホール

松本信洋、下坂琢哉、キュリー・ワイスの法則に基づく常磁性物質定量用磁気分析法の検討 - 安定フリーラジカルをもつ高純度有機化合物の分析 -, 第 74 回分析化学討論会、2014 年 5 月 24 日、福島県、日本大学工学部

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 信洋 (MATSUMOTO NOBUHIRO)  
独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員  
研究者番号: 30358048