

キュリー・ワイスの法則に基づく定量分析法 “有効磁気モーメント法”

松本 信洋

私が初めて手にした「分析化学」の教科書では、酸-塩基の概念などの分析化学の基礎知識を学ぶ章の後で、古典的定量分析法（基準分析法）である重量分析法、容量分析法の章が配置されている¹⁾。そして、その後の章で数多くの機器分析法が記述されている。ただし、機器分析法の一つである電量分析法も基準分析法として取り扱われている²⁾。標準物質の生産方法について記述されている国際規格 ISO Guide 35 : 2006³⁾の定義によれば、重量分析法と電量分析法は、「一次標準測定法」の一種である「一次標準直接法（primary direct method）」の資格を潜在的に有する分析法に属する。一次標準直接法は、「同じ量の標準を参照することなく未知の値を測定する」定量分析法であり、純度または濃度を国際単位系（SI）の物理量の測定値と物理定数等から直接求めることができる。表1は、文献4)に記載されている一次標準直接法の特徴をまとめた表に加筆したものである。例えば、電量分析法の場合、周知のとおり、金属イオンの物質量を電気量とファラデー定数、金属イオンの価数から求めることができる。国際度量衡委員会物質量諮問委員会（CCQM）で承認されているのは、重量法（重量分析法）と電量分析法のほか、凝固点降下法のみである。容量分析法は、もう一種類の一次標準測定法である一次標準比率法（primary ratio method）に該当する。「同じ量の標準に対する未

知のものの比の値を測定する」定量分析法であり、同位体希釈質量分析法もこれに該当する。定量NMR法⁴⁾、中性子放射化分析法⁵⁾もなんらかの方法で純度または濃度が決定済みの標準物質を必要とする。

1 既存の一次標準直接法の特徴と“有効磁気モーメント法”

表1を再び眺めると、既存の一次標準直接法は、いずれもアボガドロ定数程度以上の“マクロ”な原子数をもつ試料に適用されるものであり、今日では良く確立されている信頼性のある科学法則に基づいている。凝固点降下法で用いられている断熱型熱量計⁶⁾は、筆者の学生時代の研究分野である「超伝導」と「磁性」の物性研究でも利用されている装置であった。就職した当時、エタノールなどの高純度有機標準液の純度測定用大型断熱型熱量計が居室の上階に設置されているのを見たとき、漠然とはあるが物性測定と分析化学のつながりを感じた。物性研究の一分野である新規超伝導物質を探索する研究では、合成した試料について、巨視的な物性測定である電気抵抗率測定、磁気感受率測定、比熱測定を行うことが多かった。一方で、表1において電気的性質と熱力学的性質を利用した一次標準直接法があるのに対して、磁氣的性質を利用した同分析法はない。ゆえに、なんらかの磁氣的性質を利用した一次標準直接法があっても良いのではないかと感じるようになった。磁性を利用した絶対定量法の研究例としては、単一マイクロ微粒子を対象にした磁気泳動分析法がある⁷⁾。それに対して筆者は、磁気工学の名著⁸⁾に記載されている「キュリーの法則」の式に、原子の個数の情報が含まれていることに気付いたのを契機として、この法則に基づく定量分析法“有効磁気モーメント法（effective magnetic moment method）”の開発を試みることにした⁹⁾¹⁰⁾。キュリーの法則は、ピエール・キュリーの博士論文の研究において、様々な物質を熱したときの引力の変化を観察することにより発見された現象である¹¹⁾。ピエール・キュリーの弟子のランジュバンによって理論化され、その後、量子論的修正がなされることにより、今日では確立された法則と

表1 既存の一次標準直接法、および本研究による“有効磁気モーメント法”の特徴

| | 重量法 | 電量分析法 | 凝固点降下法 | 有効磁気モーメント法 |
|----------|------|----------|----------------|------------------------|
| 学術分野 | 無機化学 | 電気化学 | 熱力学 | 固体物性学 (磁性) |
| 科学法則 | — | ファラデーの法則 | Van't Hoff 方程式 | キュリーの法則 (キュリー・ワイスの法則) |
| 主な装置 | 天秤 | 滴定装置 | 断熱型熱量計 | 磁力計 |
| 分析対象成分の例 | 無機塩 | 金属イオン | 有機化合物 | 希土類イオン、フリーラジカル、遷移金属イオン |

A Quantitative Analytical Method Based on Curie-Weiss Law, “Effective Magnetic Moment Method”.

なっている⁸⁾。物性研究では、例えば、純度を100%とみなした新規化合物の磁気感受率の温度依存性を測定して、その化合物を構成するイオンの価数を推定するために、キュリーの法則が用いられることがある。それに対して、本研究では、その逆を行うことによって定量分析法を試みるものである。

2 有効磁気モーメント法の原理

「有効磁気モーメント法」が適用可能な試料のマトリックスは、閉殻構造をもつ電子（「閉殻電子」）のみをもつ原子で構成されている必要がある。アナライトは量子フリースピン（不対電子）をもつ原子であり、その例として、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。「有効磁気モーメント」は不対電子の量子フリースピンによる「ミニ磁石」の強さである。有効磁気モーメント法は、閉殻電子と不対電子が示す磁気感受率の温度依存性の違いを利用する。図1(a)に示されているように、質量 W の試料に印加する磁界の強さ（磁場） H が一定のとき、閉殻電子による磁気モーメントは温度に依存しない一定の値を示す。それに対して、量子フリースピンによる磁気モーメントはキュリーの法則に従って温度 T に反比例する（ランジュバン常磁性）。ただし、キュリーの法則は電子間相互作用、および結晶場などの周囲の原子からの影響が全くない前提で成立する。実際には、分子磁界による相互作用の強さを表す補正パラメーターであるワイス温度 θ がキュリーの法則に導入された「キュリー・ワイスの法則」に従うことが多い。図1(b)のように、縦軸に試料の磁気モーメント m 、横軸に θ で補正された温度の逆数をとったプロットを行うと、切片は閉殻電子による磁気モーメントの総和 m_0 となる。それに対して、傾き c_{Curie} は、試料中に存在する不対電子をもつ原子の個数 n に比例した値となる。 m は超伝導量子干渉計（SQUID）のような高感度な磁力計で測定する。

試料中の不対電子をもつ原子の個数 n は以下の測定方程式によって求めることができる。

$$n = 3k_B c_{\text{Curie}} (\mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 H)^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k_B , μ_0 はボルツマン定数、真空の透磁率である。この式の導出は文献10)に詳細に記載した。 μ_{eff} は有効磁気モーメントの大きさであり、

$$\mu_{\text{eff}} = g_J [J(J+1)]^{1/2} \mu_B \equiv p \mu_B \dots\dots\dots (2)$$

である。 g_J はランダウの g 因子、 J は合成角運動量である。両方とも、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理論的に求めることができる。 μ_B はボーア磁子、 p は有効磁子数である。 c_{Curie} は、SQUIDで測定する m と T のデータの組について以下の式にフィッティングさせることにより求める。

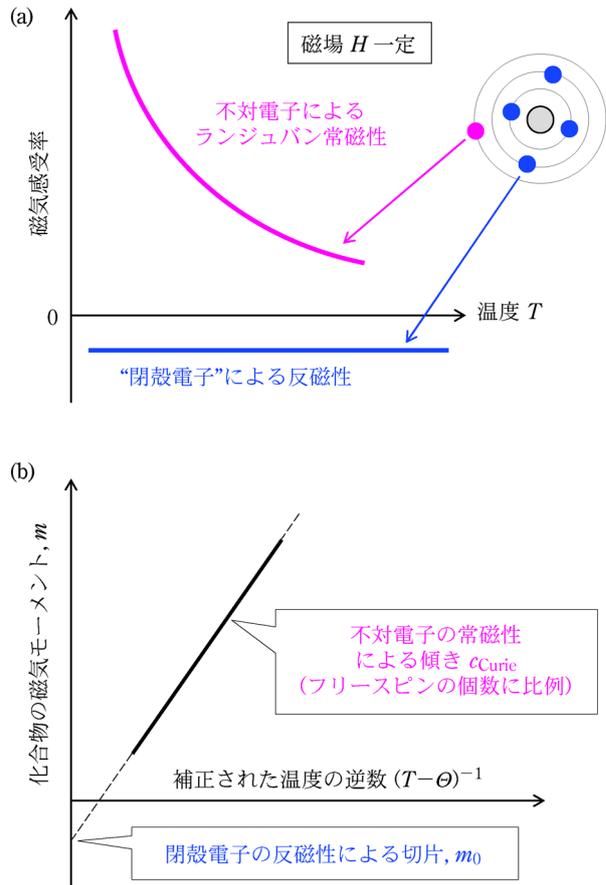


図1 本定量分析法の原理 {(a)不対電子と閉殻電子の磁気感受率の温度依存性の違い, (b)キュリー・ワイスの法則に基づくフリースピン定量の概念図}

$$m = c_{\text{Curie}} (T - \theta)^{-1} + m_0 \dots\dots\dots (3)$$

3 原理の妥当性確認～希土類イオンの定量～

上記の原理に基づく主な実験手順を図2のフローチャートに示した。この原理で実際に定量がどの程度可能なのかを確認するために、反磁性物質である酸化ケイ素 (SiO_2) 粉末中に存在する酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) の定量を試みることにした。 Gd_2O_3 を選択したのは、化学的安定性のほかに、希土類イオンの4f電子軌道が5s, 5p, 6s軌道よりも内側にあるために4f電子が外からの相互作用を受けにくく、自由イオンであるとみなしやすいこと、およびガドリニウムイオン (Gd^{3+}) の4f電子軌道に異方性がなく理想的な球の形をしており、そのことによって、原理の妥当性確認がしやすいのではないかと期待したためである。 Gd^{3+} の7個の4f電子はパウリの排他原理とフントの規則により、合成スピン角運動量 $S=7/2$ 、合成軌道角運動量 $L=0$ をもつ。その結果、合成角運動量とランダウの g 因子は $J=S=7/2$, $g_J=2$ となる。ゆえに、 Gd^{3+} の p の理論値は7.9372となる。

市販の Gd_2O_3 および SiO_2 高純度粉末（メーカーによ

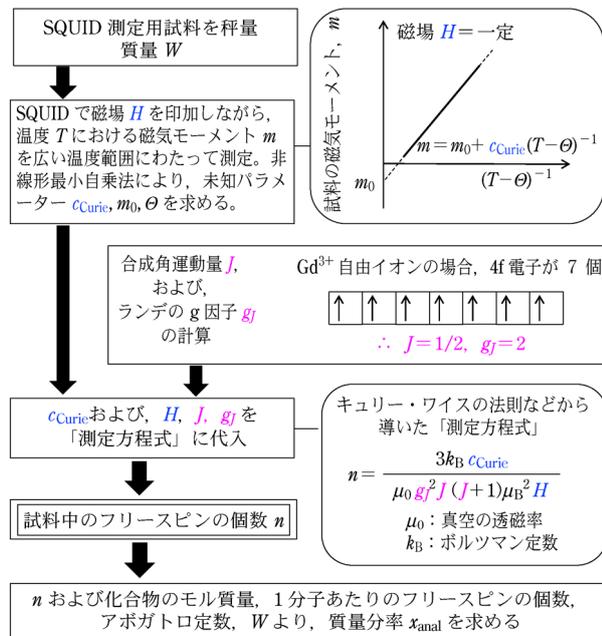


図2 酸化ガドリニウム定量の場合の分析手順

る差数法による純度は 99.999 % 以上) を原料として質量比混合法で調製した複数の濃度が異なる混合物粉末試料を、本分析法の原理の妥当性を確認するための試料とした。各粉末の純度は 1 kg/kg であり、両化合物とも化学量論的組成をもつとみなして、各粉末の秤量値から Gd_2O_3 の調製濃度 x_{grav} を求めた。そして、 x_{grav} と本分析法で得られる分析濃度 x_{anal} の比較を行った。

m を測定する SQUID として、カンタムデザイン社製磁化測定システム (MPMS[®]) を用いた¹²⁾。図 3 は同装置の仕組みを簡略化して示したものである。測定試料の大きさは長さ 9 mm 以下、直径 6 mm 以下という制限がある。粉末試料の場合は、反磁性体であるゼラチンカプセルに封入する。そして、そのカプセルを中に入れたストロー (試料ホルダー) を試料上下移動用ロッドに取り付ける。試料空間内は大気圧未満のヘリウムガス雰囲気下にある。超伝導磁石により発生している一定の磁場環境下で、測定試料を超伝導線検出コイルの中に入れると、検出コイル内の試料位置に依存した出力電圧が得られる。そして、磁気モーメント標準試料を測定した場合の出力電圧の試料位置依存性と比較することにより、磁気モーメント値が求まる。なお、試料空間における磁場、温度、検出される磁気モーメントについて、NMR 磁場測定器、または、白金測温抵抗体、米国標準技術研究所の磁気モーメント標準物質を用いて校正することにより、SI への計量計測トレーサビリティを確保した。

電子天秤 (最小表示 0.01 mg) で秤量した各混合粉末試料の質量 W は 21 mg から 50 mg であり、80 K ~ 340 K の温度範囲で、1 テスラに相当する磁界の強さ H を

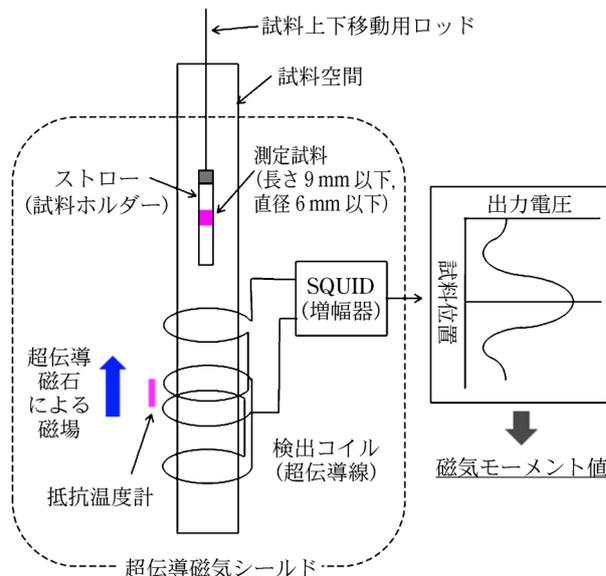


図3 超伝導量子干渉計 (SQUID) の概略図

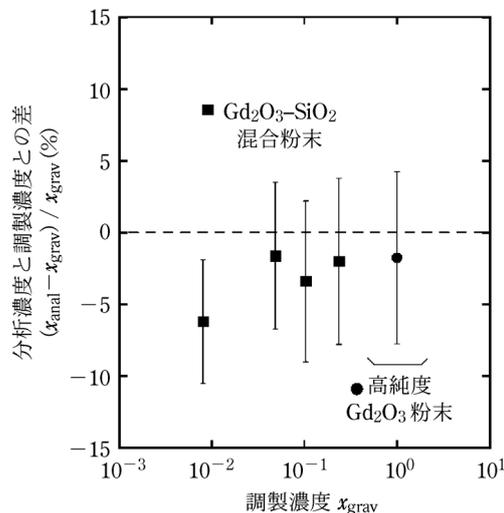


図4 高純度 Gd_2O_3 粉末試料および $Gd_2O_3-SiO_2$ 混合粉末試料を用いた本分析法の妥当性確認の結果

試料に印加しながら m を測定した。試料中の Gd_2O_3 の分析濃度 x_{anal} を式 (1) の n と Gd_2O_3 のモル質量、 Gd_2O_3 一分子あたりの Gd^{3+} イオンの数、アボガドロ定数より質量分率として求めた。図 4 に x_{anal} と調製濃度 x_{grav} の比較結果を示す。最低濃度である no. 4 の試料を除くと、 x_{anal} と x_{grav} の間には $-1.6\% \sim -3.4\%$ の差がみられる。各分析濃度の相対拡張不確かさは 4~6 % 弱であり、不確かさの範囲内では一致している。 x_{anal} の不確かさへの寄与が大きい要因として、磁気モーメントの温度依存性測定のデータに対する回帰分析から得られる c_{Curie} の不確かさ $u(c_{Curie})$ である。この不確かさは測定温度範囲を液体ヘリウム温度付近まで拡張して、かつキュリー・ワイスの法則に従う磁気モーメントの温度依存性が保たれば、約 2 % 以下の相対不確かさまで小さくできる見込みである。 $u(c_{Curie})$ の大き

な不確かさのもう一つの原因として、一定磁場・一定温度で同じ試料の磁気モーメントを繰り返し測定したときの再現性が現時点では良くない現状がある。試料を SQUID にセットして磁気モーメント値を繰り返し測定したときの相対標準偏差は 0.01 % ~ 0.4 % と良好である。ところが、試料を一旦 SQUID の外に取り出して再びセットして測定すると、磁気モーメント値の変動が生じて相対拡張不確かさが約 1.8 % となる。この変動の原因を把握して、磁気モーメント測定値の不確かさを小さくしていくことは本研究の今後の課題の一つである。

有効磁気モーメント値の理論値は自由イオンのランダウの g 因子 g_j に基づいて算出されており、現実の結晶においてはなんらかのずれが生じている可能性が高い。これは、 x_{anal} と x_{grav} の差の原因の一つであると考えられる。この問題の解決を試みるべく、汎用的な周波数である 9.5 GHz (X バンド) のマイクロ波を使用する電子スピン共鳴 (ESR) 装置を用いて混合粉末試料の実験値である g 値を求めることを試みた。ESR スペクトルの横軸の情報である共鳴磁場 B とマイクロ波周波数 ν を、以下の ESR 基本方程式

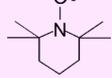
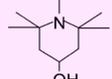
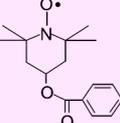
$$h\nu = g\mu_B B, \dots\dots\dots(4)$$

に代入することにより、物理量の測定値と物理定数から g 値 g を直接求める (h はプランク定数である)。そして、式(2)の g_j を g に置き換えれば、より精確な分析濃度が得られるのではないかと考えた。しかし、X バンドのマイクロ波周波数では、これらの混合粉末試料の良好な ESR 吸収スペクトルを得ることができなかったため、より周波数が高いマイクロ波を使用する ESR 測定を検討している。

4 安定フリーラジカルをもつ高純度有機化合物粉末の純度分析への適用

本分析法のアプリケーション開拓の第一歩として、本分析法により、安定なニトロキシラジカルをもつ数種類の高純度有機化合物粉末の“フリーラジカルとしての純度”の分析を試みた¹³⁾。分析試料は、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO), 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine (TEMPOL), および 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl benzoate (安息香酸 4-ヒドロキシ-TEMPO) の市販の高純度粉末である。いずれも、ガスクロマトグラフ法の分析結果に基づき、差数法または面積百分率法により算出された純度の情報が試薬メーカーにより提供されているものである。フリーラジカルを定量するため、式(2)の g_j は、同じく理論値である自由電子の g 因子 g_e [=2.0023] に置き換える。フリーラジカルの p の理論値は、 $J=S=1/2$ より 1.7340 である。し

表 2 安定フリーラジカルをもつ高純度有機化合物粉末におけるフリーラジカルとしての純度の分析結果 (各値は包含係数 2 の拡張不確かさを含む)

| 化合物 | 試薬メーカーが公表している純度(GC分析による) | 自由電子のランダウの g 因子 g_e に基づく純度の分析値 [100*kg/kg] | ESR 測定による g 値 g に基づく純度の分析値 [100*kg/kg] |
|---|--------------------------|--|--|
|  TEMPO | 99.5 wt% | 100.3±6.4 ($g_e=2.0023$) | 99.8±6.4 ($g=2.0072 \pm 0.0002$) |
|  TEMPOL | 99.5 wt% | 102.3±4.0 ($g_e=2.0023$) | 101.9±4.0 ($g=2.0069 \pm 0.0008$) |
|  安息香酸 4-ヒドロキシ TEMPO | 98.5 % | 100.6±4.8 ($g_e=2.0023$) | 100.1±4.8 ($g=2.0071 \pm 0.0004$) |

かし、上述の3種類の高純度有機化合物粉末の場合、いずれも X バンド ESR 装置により吸収スペクトルを測定することが可能であるため、物理量の測定値と物理定数から求まる実験値である g 値を用いた。表 2 の分析結果において¹³⁾、TEMPOL 以外では、100 % に近い純度の分析値が得られている。TEMPOL の純度が 100 % よりも約 2 % 高い値となっているのは、この物質が約 6 K で反強磁性転移を示すこととなんらかの関連があるのではないかと推測している。各純度分析値の不確かさは、前述の Gd_2O_3 定量の場合と同様に、測定温度範囲の拡張等によって今後精度を向上できる見込みである。また、いずれの試料においても、 g_e を g に置き換えることにより、わずかではあるが純度が 100 % に近づく結果が得られている。 g は室温から液体窒素温度の温度範囲において多少の変化があるものの、磁気モーメントの温度依存性の測定結果と比較すると無視できるほど小さく、一定の値であるとみなせる。現在、液体ヘリウム温度近傍までの ESR スペクトル測定により液体窒素温度以下の温度においても g が一定であることの確認を試みている。

ESR 測定自体、定量機器分析法の一つであり、高純度の ESR 用標準試料を溶液に溶解させることにより、標準液を調製して検量線を作成することが行われている。TEMPOL は代表的な ESR 用スピン量標準試料の一つである。ESR の参考書である文献 14) では、「ニトロキシラジカルの純度は 98 % 程度で、定量精度に心配がある場合は 2 種類以上の標準試料を併用して定量を行うと良い」とされている。本分析法により標準液調製の原料となる高純度有機化合物試料のフリーラ

ジカルとしての純度を精確に定量できれば、その標準液で校正された ESR によるフリーラジカル定量結果の精確さ向上に寄与できるのではないかと考えている。

5 結 び

濃度または純度が既知である標準物質を参照することなく定量が可能である本定量分析法は、分析化学便覧¹⁵⁾による分析法の分類では、物理分析、非破壊分析、共存分析に該当する。また、現状の実験条件下では、試料の絶対量が 10~100 mg の半微量分析、および分析対象成分の相対量が 1%~100% の主成分分析(常量成分分析)に分類される。本分析法が適用できる試料の種類・濃度等は限られており、また得られる分析値の不確かさも現時点では決して良いとは言えない。しかし、“(SI)→(一次標準直接法)→(一次標準比率法)→(純度・濃度が既知の標準物質による校正を必要とする機器定量分析法)→…”という川の流れがあるとすれば、その川の上流付近の川幅をほんの少しでも拡張させることができればと願いつつ、本研究を進展させていきたい。

文 献

- 1) 赤石英夫, 柘植 新, 角田欣一, 原口紘丞: “分析化学”, (1991), (丸善).
- 2) 内山俊一編: “高精度基準分析法—クーロメトリーの基礎と応用—”, (1998), (学会出版センター).
- 3) ISO Guide 35: 2006, Reference materials – General and statistical principles for certification, 3rd ed., p. 31, (2006).
- 4) 井原俊英, 齋藤 剛, 杉本直樹, シンセシオロジー, 2

- (1), 12 (2009).
- 5) 三浦 勉: ぶんせき, 2012, 488.
- 6) Y. Shimizu, Y. Ohte, X. Bao, S. Otsuka, Y. Kitamaki, K. Ishikawa, T. Ihara, K. Kato: *Accred. Qual. Assur.*, **13**, 389 (2008).
- 7) 諏訪雅頼, 渡會 仁: 分析化学, **59**, 895 (2010).
- 8) 太田恵造: “磁気工学の基礎 I—磁気の物理—”, 第 3 章, (1973), (共立全書).
- 9) N. Matsumoto, K. Kato: *Metrologia*, **49**, 530 (2012).
- 10) N. Matsumoto, T. Shimosaka: *Accred. Quality Assur.*, **20**, 115 (2015).
- 11) L. Redniss: “Radioactive – Marie & Pierre Curie – A Tale of Love and Fallout –”, Chapter 2, (2011), (HarperCollins Publishers, New York).
- 12) M. McElfresh: “Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design’s Magnetic Property Measurement System”, (1994), (Quantum Design, Inc. San Diego, CA).
- 13) N. Matsumoto, T. Shimosaka: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17E114 (2015).
- 14) 河野雅弘, 吉川敏一, 小澤俊彦: “生命科学者のための電子スピン共鳴入門”, 第 2 章, (2011), (講談社).
- 15) 日本分析化学会編, “改訂五版, 分析化学便覧”, 第 1 章, (2001), (丸善).



松本信洋 (Nobuhiro MATSUMOTO)

国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門ガス・湿度標準研究グループ (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第三)。室蘭工業大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》標準ガスの開発, 磁気分析。《趣味》クラシック鑑賞, 街歩き。
E-mail: nobu-matsumoto@aist.go.jp

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容: 読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて 4000 字以内 (原則として

図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
(電話: 03-3490-3537)