

**キュリー・ワイスの法則に基づく純度分析法の検討
 –ニトロキシラジカルをもつ高純度有機化合物の定量–
 Purity analysis of high-purity organic compounds with nitroxyl radicals
 using Curie-Weiss law**

産総研計測標準¹ °松本 信洋¹, 下坂 琢哉¹

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)¹

°Nobuhiro Matsumoto¹, Takuya Shimosaka¹

E-mail: nobu-matsumoto@aist.go.jp

【緒言】

物質質量 (濃度または純度) が認証された標準物質は、様々な機器分析法の校正に使用されている。それらの標準物質の認証値の決定には一次標準直接法が用いられており、物質質量の標準物質による校正を必要とせず、国際単位系へのトレーサビリティを確保しながら直接試料の物質質量を分析できる。しかしながら、国際度量衡局物質質量諮問委員会により承認されている一次標準直接法は、重量法・電量分析法・凝固点降下法の3種類のみである。我々は、将来の新たな一次標準直接法の実現を目標として、電子磁性の温度依存性を利用して、固体試料中の不対電子 (フリースピン) をもつ原子を直接定量する分析法を検討している[1]。本分析法では、各原子の閉殻電子による磁気モーメント m_0 は温度に依存しない弱い反磁性を示すのに対して、不対電子による磁気モーメントはキュリー・ワイスの法則に従う温度依存性を示すことを利用する。本発表では、安定な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を試み、試薬メーカーによる純度との比較を行った結果を報告する。

【原理】

質量 W の高純度有機化合物粉末に一定の磁場 H を印加しながら、その試料の磁気モーメント m を複数の温度 T において測定する。そのデータをキュリー・ワイスの法則と磁気モーメントの加算則に基づく理論式 $m = m_0 + c_{\text{Curie}}(T - \Theta)^{-1}$ [Θ はワイス温度] に非線形最小自乗法によりフィッティングすることにより、 m 対 $(T - \Theta)^{-1}$ プロットにおける直線の傾き c_{Curie} を求める。そして、以下の式から不対電子をもつ原子 (フリーラジカル) の個数 n_A を求める。

$$n_A = 3k_B c_{\text{Curie}} / [g_e^2 S(S+1) \mu_B^2 \mu_0 H]$$

ここで、 S はフリーラジカルのスピン量子数 (=1/2), g_e は自由電子の g 値 (=2.002319), そして、 k_B , μ_B , μ_0 はボルツマン定数, ボーア磁子, 真空の透磁率である。最終的に n_A から純度を質量分率として得る。

【実験】

試料として 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine (TEMPOL) 粉末 [メーカー純度 99.5wt%], 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-Oxyl Benzoate (安息香酸-4-ヒドロキシ-TEMPO) 粉末 [98.5%], 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 粉末 [99.5wt%] を用いた。これらの試料を電子天秤で秤量したのち、カンタムデザイン社製磁化測定システム (RSO オプション付) により、300 K ~ 80 K における m を測定し、純度を求めた。また、ブルカー社製の電子スピン共鳴装置で測定した一次微分スペクトルより、共鳴磁場値とマイクロ波周波数より g 値を求め、自由電子の g 値を置き換えることによる分析値の正確さ向上を試みた。

【結果】

各試料のメーカー純度と本分析法による純度値の差は、 g 値に測定値を用いた時 0% ~ 2% であったが、それらの純度値の拡張不確かさは約 5% であり、不確かさの範囲で一致していた。不確かさの要因を検討した結果、不確かさの低減には、磁化測定システムでの磁気モーメント測定値の再現性の改善、80 K 未満での温度センサーの校正と磁気モーメント測定等が必要であることが分かった。

<文献> [1] N. Matsumoto and K. Kato, *Metrologia* **49**(4), 530-537 (2012)