The effect of anions on the atomic absorption of copper was investigated at various temperatures using copper chloride, nitrate and sulfate. Copper chloride showed a lower copper absorption when compared with the nitrate and sulfate. This fact, which was not observed in atomic absorption with flame, suggests that the volatility of the compounds might be associated with the efficiency of atomization by the glassy carbon atomizer.

The effect of coexisting salts on the copper absorption was studied using aluminum chloride and sodium chloride. The depression effect on the copper absorption was observed at low temperatures for sodium chloride, but no noticeable effect was observed at higher temperatures. Aluminum chloride had little effect on copper absorption of the chloride, nitrate and sulfate.

The difference between sodium chloride and aluminum chloride might result from the different thermal stability of these two salts. As for aluminum chloride, the copper salts could be converted to chloride easily before vaporization by reacting with aluminum chloride.

Strontium was also tested to obtain further information on glassy carbon strip. The absorption became less and lasted for a longer time, and the recorded curve became broader, the fact suggesting that glassy carbon had very little reducing power against strontium. In fact, the addition of hydrogen sharpened the curve. The use of hydrogen would be promising for flameless atomic absorption with glassy carbon mainly because of its reducing ability.

(Received Sept. 4, 1973)

メスバウアースペクトル法による定量分析の可能性

——ユウロピウム-151 の共鳴吸収——

氏平 祐輔, 鈴木 良実*, 横野 滋**

(1973 年 9 月 18 日受理)

^{151}Eu 核による 21.6 keV メスバウアー γ 線の共鳴吸収強度が、試料 (吸収体) 中のユウロピウム濃度にどのように依存しているかを調べた。吸収強度として面積強度を用いた場合には、測定値の相対精度は $\pm 2.4\%$ であった。

吸収体の質量吸収係数が大きくなると、吸収強度は減少し、いわゆるマトリックス効果がみられた。

ユウロピウムを質量吸収係数のきわめて小さなフッ化リチウム中に希釈することにより、ユウロピウム数 mg/cm^2 から $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ (ユウロピウム量で数 mg から 80 mg) の濃度範囲で吸収強度とユウロピウム濃度との間に近似的な比例関係が成立した。

マトリックス効果を補正し、比例関係の成立範囲を拡張する方法についても言及した。

1 緒 言

メスバウアースペクトルのピーク位置や分裂したプロフィルの解析によって、固体中の鉄、スズ、ユウロピウム、ルテニウム、アンチモン、テルル、ヨウ素、キセノン、イリジウム、白金、金、ネプツニウムなどメスバウアー核種をもつ元素の存在状態が非破壊的に測定できる。

現在では、金属、ガラス、岩石、各種工業材料中の鉄

やスズの存在状態の分析や金属表面の腐食反応、触媒表面の吸着反応、放射線分解や熱分解反応の追跡にメスバウアースペクトル法が広く利用されてきており¹⁾、今後ともますます広範囲の試料で同法の有用性が認識されるものと予想される。しかし、メスバウアースペクトル法を実用的な状態分析法として確立するためには、吸収強度の定量性に関しじゅうぶんな検討が行なわれなければならない。

メスバウアースペクトル法には、無反跳分率とか非共鳴吸収過程の割合、あるいはバックグラウンドの見積もりなどいろいろな問題点があり、実験的に試料元素の存在量と吸収強度との比例性を成立させることが困難であ

* 東京大学工学部：東京都文京区本郷 7-3-1

** ソニー株式会社第一開発部：東京都品川区北品川 6-7-35

る。そのため同法による定量分析の研究は著しく遅れており, 最近になってリン酸鉄ガラス中の第一鉄と第二鉄の存在比の決定²⁾, ガラス中のユロピウムの定量³⁾, 酸化第二スズ濃度と吸収強度の比例性の検討⁴⁾, しんちゅう中のスズの破壊定量⁵⁾, 内部標準による定量分析の検討⁶⁾が報告された。

著者らはメスバウアー核の自然存在比が 47.82% と比較的大きく, また工業材料中に特異な物性を与える元素として添加されることが多いユロピウムを例にとって, 吸収強度がどのような因子にどのように依存しているかを実験的に検討し, ユロピウムの定量分析の可能性について研究した。

2 用語および核データ

2.1 用語

ドップラー速度が v の点における透過 γ 線の規格化されたピークを $P(v)$ で表わす。

ピーク高さ (H)

$$H = P(0) = \frac{N_{\infty} - N_0}{N_{\infty}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

N_{∞} : ピークの中心からじゅうぶん隔った点, すなわちメスバウアー吸収の起こらない点における計数値,

N_0 : ピークの中心における計数値。

面積強度 (A)

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} P(v) dv \quad \dots\dots\dots (2)$$

ピークの形が三角形に近いときには $A = \Gamma H$ と近似でき, ピークの形がローレンツ型に近似できるときには $A = \pi/2 \Gamma H$ と表わせる。

半値幅 (FWHM, full width at half maximum, Γ)
有効厚み (σnf) が 0~5 の範囲では

$$\Gamma = 2\Gamma_0 + 0.27\Gamma_0(\sigma nf) \quad \dots\dots\dots (3)$$

4~10 の範囲では

$$\Gamma = 2.02\Gamma_0 + 0.29\Gamma_0(\sigma nf) - 0.005\Gamma_0(\sigma nf)^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

で表わされる。ここで, Γ_0 : 不確定性原理に基づく自然幅, σ : メスバウアー断面積, n : メスバウアー核種の面積濃度 (個/cm²), f : 無反跳分率。

質量吸収係数

γ 線が物質を透過する場合, 次式がなりたつ。

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

ここで, I_0 : 入射 γ 線の強度, I : 光路長さ x の吸収体を透過したのちの γ 線強度, ρ : 吸収体の密度, μ : 質量吸収係数 (γ 線の波長, 吸収体によって定まる)。

混合物の質量吸収係数 (μ) は各成分元素の質量吸収係数 (μ_i) および重量比 (W_i) から次式で求められる。

$$\mu = \sum_i \mu_i W_i \quad (\sum W_i = 1)$$

2.2 核データ

ユロピウムでは ¹⁵¹Eu と ¹⁵³Eu の原子核でメスバウアー効果が観測できる。両核のメスバウアーパラメーターを Table I に示したが, 実験には室温で測定が行なえる ¹⁵¹Eu を選んだ。

3 実 験

3.1 装 置

メスバウアースペクトル測定装置: 線源駆動部分を自作し⁷⁾, これを日立 RAH 403 型 400 チャネル波高分析器に接続した。ブロックダイアグラムを Fig. 1 に示した。

±10 mm/sec の速度範囲のメスバウアースペクトルが等加速度方式および等速度方式で得られる。

γ 線の検出は直径 2.54 cm, 厚さ 1 mm の NaI(Tl) 検出器によったが, 一部の γ 線スペクトルは Si(Li) 半導体検出器 (Princeton Gamma-Tech 社製, LS15ED31 型, 直径 4 mm) を使用して測定した。

Table I Nuclear parameters for Mössbauer transitions of europium

Isotope	Isotope abundance (%)	Mössbauer transition (keV)	Half life of excited state (nsec)	Recoil energy (10 ⁻³ eV)	Mössbauer cross section (10 ⁻²⁰ cm ²)	FWHM (mm/sec)	$(R_0 - R_g)^\dagger$			Spin		Magnetic moment (nm)		Quadrupole moment (barn)		Total internal conversion coefficient
							R_g (10 ⁻⁴)	ground state	excited state	ground state	excited state	ground state	excited state	ground state	excited state	
¹⁵¹ Eu	47.82	21.55	9.90	1.651	23.41	1.28	+5	5/2	7/2	+3.464	+2.58	+1.14	+1.5	29		
¹⁵³ Eu	52.18	83.36	0.78	24.39	6.705	4.21	—	5/2	7/2	+1.530	+1.80	+2.76	—	6		
		97.43	0.18	33.31	18.17	15.6	—	5/2	5/2	+1.530	+3.21	+2.76	—	0.41		
		103.18	3.80	37.36	5.439	0.698	—	5/2	3/2	+1.530	+2.04	+2.76	0.52	1.8		

Cited from Anal. Chem., 44, 384R (1972); [†] R: Radius of nucleus, suffix e, g denotes excited state, and ground state, respectively.

Fig. 1 Block diagram of Mössbauer spectrometer

(a) Vibrator; (b) Source and sample; (c) Detector; (d) Function generator; (e) Address scaler; (f) Pulse height analyzer; (g) D-A converter; (h) Memory

3.2 線源

New England Nuclear 社から購入した $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ (10 mCi, lucite 中に封入) を用いた。 ^{151}Sm は Fig. 2 (a) のように壊変し、21.6 keV のメスbauer γ 線を放出する。 ^{151}Gd も同じメスbauer γ 線を放出する {Fig. 2 (a)}.

3.3 試料(吸収体)の調製

酸化 ユロピウム 粉末 (添川理化学研究所製, 純度 99.98%) を直径 2.0 cm のアルミニウム製セルに充てんした。セル窓には厚さ 150 ミクロンのガラス膜を用いた。

4 結果および考察

4.1 バックグラウンドの減少

2 にあげた N_∞ や N_0 の計数値にはメスbauer 効果と関係のない散乱 γ 線や X 線による計数値 (B) が含まれているので, 正しいピーク高さを求めるには式 (1) の N_∞ を $N_\infty - B$, N_0 を $N_0 - B$ で置き替えなければならない。B は 21.6 keV のウィンドウを通過してしまったバックグラウンド計数値であるが, この値を見積もることは実験上不可能である。

著者らは, B の寄与をできるだけ小さくすることでピーク高さを誤差を下げることを試みた。NaI(Tl) 検出器の直前にいろいろな物質を置いてバックグラウンドの大部分を占める X 線の吸収を試みたが, 厚さ 4 mm のアクリル板を置いたとき, Fig. 2 (b) に示すように, γ 線スペクトル中からバックグラウンドとなっていた X 線, 散乱 γ 線 (斜線部) を除去することができた。

4.2 ユロピウムのメスbauer スペクトル

^{151}Eu 核が第一励起準位に存在できる時間は, 半減寿命で 9.9×10^{-9} sec なので, 不確定性原理から自然幅が γ 線の放射過程 (線源), 吸収過程 (吸収体) とともに 4.6×10^{-8} eV, メスbauer スペクトル上では半値幅で 1.28 mm/sec (0.64×2 mm/sec) となる。しかし, 2 に述べた試料厚みの効果や小さな四極子分裂の効果などで実際に得られるピークの半値幅は自然幅よりかなり大きくなる。

Fig. 2 Decay scheme of ^{151}Sm , ^{151}Gd and γ -ray spectrum of ^{151}Sm

† Cited from C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman: "Table of Isotopes", (1967), (John Wiley Inc.)

酸化ユウロピウム粉末で得られたメスバウアースペクトルを Fig. 3 に示した. 参考のためニトロプルシッドナトリウム標準試料 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ のスペクトルもあわせ記した.

Fig. 3 Typical Mössbauer spectrum of ^{151}Eu in Eu_2O_3

— $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$; ---- $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.3 吸収体の厚さ

光路長さが 0.35~1.0 mm の試料ホルダーを作り, これに酸化ユウロピウム粉末を均質に充てんしてメスバウアースペクトルを測定した. 得られた吸収強度は Table II のとおりであった. ピーク高さはいずれも 9.5% で飽和を示した.

それゆえ吸収体中のユウロピウム量をより少なくする必要があるが, 光路長さを 0.35 mm 以下にすることは実験上, 種々の不便をひきおこす. そのため酸化ユウロピウムを適当な物質中に希釈してスペクトルを測定することにした.

Table II Saturation of peak height (Amount of $\text{Eu} > 95.5 \text{ mg/cm}^2$)

Optical path (mm)	Eu_2O_3 stuffed (mg)	Amount of Eu (mg/cm^2)	Peak height (H)
0.35	300	95.5	9.5
0.50	429	136	9.5
0.65	560	178	9.5
1.00	860	274	9.5

4.4 希釈物質の質量吸収係数と吸収強度

21.6 keV の γ 線に対する各元素の質量吸収係数は Fig. 4 に示すとおりである. 希釈物質としては化学的に安定な粉末のなかから, Fig. 4 を参考にして質量吸収係数の異なるフッ化リチウム ($\mu: 0.79$), 炭酸カルシウム ($\mu: 11.5$), 酸化ランタン ($\mu: 21.6$), 酸化イットリウ

Fig. 4 Relationship between mass absorption coefficient and atomic number

ム ($\mu: 48.3$) を選んだ. 酸化ユウロピウムの質量吸収係数は 30.3 である.

約 60 mg の酸化ユウロピウム粉末を上記希釈物質中に均質に混ぜ合わせたのち, これを厚さ 0.5 mm の試料ホルダーに充てんして, 4.3 と同様の測定を行なった. 得られた結果を Table III に示した. メスバウアー効果を有効に行なわせるには, 試料を質量吸収係数のできるだけ小さな物質で希釈しなければならないことがわかる.

Table III Mössbauer absorption intensities of Eu_2O_3 in various diluents

Diluent taken (mg)	Total mass absorption coefficient	FWHM (mm/sec)	Peak height (H) (%)	FWHM $\times H$ (% $\cdot$ mm / sec)	Area (% $\cdot$ mm / sec)	
LiF	180.9	7.97	2.92	9.22	26.9	32.6
CaCO ₃	197.3	15.6	3.03	10.6	30.3	33.2
La ₂ O ₃	285.8	23.1	3.89	6.44	25.1	22.9
Y ₂ O ₃	274.8	45.2	4.43	1.49	6.60	7.04

Amounts of Eu_2O_3 taken : 58.2~58.7; Amounts of Eu in the mixture : 16.1 mg/cm^2

4.5 吸収強度の再現性

酸化ユウロピウムをフッ化リチウム中に希釈して調製した吸収体 3 個を用い, 吸収強度の再現精度を求めた. 吸収強度の指標として, ピーク高さ, ピーク高さ $\times$ 半値幅および面積を用い再現性の検討結果を示すと Table IV のようになる. 面積を測定すると, 最も精度のよい測定値が得られる.

Table IV Reproducibility precision data

	Peak height	Peak height× FWHM	Area
Absorption (average)	10.2 (%)	30.4 (%·mm/sec)	39.0 (%·mm/sec)
Standard deviation (σ)	0.95(%)	3.36(%·mm/sec)	0.93 (%·mm/sec)
Coefficient of variation	9.3%	11.1%	2.4%

4.6 マトリックス効果

4.4 で得られた結果をみると、質量吸収係数が大きい吸収体ではメスbauer 効果の吸収強度が減少している。これはマトリックス効果となって定量値に負の誤差を与える原因となる。これは 21.6 keV の γ 線が吸収体の構成元素の外かく電子によるコンプトン散乱や内かく電子との相互作用による X 線発生などでエネルギーを失ってしまい、メスbauer γ 線でなくなってしまうことに基因している。21.6 keV 付近でエネルギー分解能が高い Si(Li) 半導体検出器を用いて 4.4 で使用した吸収体通過前後の γ 線のエネルギースペクトルを測定してみると Fig. 5 のようになった。

Fig. 5 Energy spectrum of transmitted γ -ray (absorption: Y_2O_3 : Eu and LiF: Eu)
— LiF; ---- Y_2O_3

酸化イットリウムで希釈された試料では、21.6 keV のメスbauer γ 線が吸収体中のイットリウムによって非共鳴散乱（コンプトン散乱、内かく電子との相互作用）される割合がふえ、吸収体通過後にはイットリウムの K_αX 線、 K_βX 線が混在しているのが認められる。

吸収体を通過した 21.6 keV の γ 線強度はフッ化リチウム希釈の場合を 100 にすると酸化イットリウム希釈の場合は 2.7 となり、質量吸収係数が大きな吸収体試料ではメスbauer 効果の生ずる割合が減少することが確か

Table V Effective Mössbauer γ -ray

Diluent	Diluent present (mg/cm ²)	Mass absorption coefficient of absorber	Mössbauer γ -ray transmitted from absorber
LiF	57.6	7.97	100
CaCO_3	62.8	15.6	86
La_2O_3	91.0	23.1	20
Y_2O_3	87.5	45.2	2.7

められた (Table V)。

4.7 ユロピウム濃度と吸収強度の比例性

酸化ユロピウム 1~150mg をフッ化リチウム中に希釈した吸収体を調製し、その面積吸収強度を求めた。ユロピウムが 0~30 mg/cm² の濃度範囲で、両者の間に Fig. 6 に示すような比例関係が得られた。分析試料中のユロピウムと化学的、物理的に同じような状態をしているユロピウムを用いて標準試料系列をつくれれば、試料中のユロピウムが定量できる。

Fig. 6 Relationship between absorption intensity and concentration of europium

吸収体の質量吸収係数を考慮すると吸収強度が飽和してしまっている 30 mg-Eu/cm² 以上の領域でも定量が可能になる。あらかじめ質量吸収係数の増大にともなう吸収強度の減少の大きさを測定しておけば、実験で得られた吸収強度を質量吸収係数がゼロの場合に得られるであろう吸収強度に換算した値 (A_{corr}) に置き替えることができ、この値を用いれば Fig. 6 に点線で示すように吸収強度はより広い範囲にわたってユロピウム濃

度に依存してくる。すなわち、質量吸収係数 (μ) における補正係数を k とおくと、両者の関係は

$$\log_{10} k = (-0.24 \pm 0.04) \mu \dots\dots\dots (5)$$

となる。 $A_{\text{corr.}}$ の値は A/k で与えられるが、 a の値の変動係数は 16% 程度なので定量値の変動誤差もこの程度になってしまう。補正法についてより適切な方法が開発されれば定量可能な範囲が広がられるとともに定量誤差も小さくなっていくであろう。

5 結 言

ユウロピウムを例にとってメスバウアー効果の吸収強度と注目元素濃度との比例性について検討した結果、ユウロピウムを質量吸収係数の小さな粉末中に希釈すれば濃度が数 mg/cm^2 ~ 数十 mg/cm^2 の範囲で両者の間に比例関係を成立させることができることがわかった。しかし、質量吸収係数の大きなマトリックス中に存在するユウロピウム——たとえば酸化イットリウム中のユウロピウム(赤色けい光体)——などを直接定量することはほとんど不可能であり、この点の克服については今後さらに研究を進めなければならない。

終わりに、本実験に使用したメスバウアースペクトル測定装置は河上記念財団の工学関係研究助成金によって試作した。付記して感謝する。

文 献

- 1) 氏平祐輔, 渡辺訓行: 化工, **1970**, 1257.
佐野博敏: “メスバウアー分光学—その化学への応用—”, (1972), (講談社).
斎藤信房, 氏平祐輔: 分化進歩総説, **22**, 102R (1973).
- 2) T. Yoshioka, Y. Goshi, H. Kohno: *Anal. Chem.*, **40**, 603 (1968).
- 3) M. F. Taragin, J. C. Eisenstein: *Phys. Rev. B*, **2**, 3490 (1970).
- 4) P. A. Pella, J. R. Devoe, D. K. Snediker, L. May: *Anal. Chem.*, **41**, 46 (1969).
- 5) P. A. Pella, J. R. Devoe: *ibid.*, **42**, 1833 (1970).
- 6) P. A. Pella, J. R. Devoe: *Appl. Spectry.*, **25**, 472 (1971).
- 7) 氏平祐輔, 中川英元: 分析機器, **10**, 493 (1972).

☆

Applicability of Mössbauer spectrometry to quantitative analysis; Resonant absorption of europium-151. Yūsuke UJIHIRA, Yoshimitsu SUZUKI* and Shigeru YOKONO** (*Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo; **Sony Co., Ltd., 6-7-35, Kita-shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo)

The relationship between absorption intensity of resonant γ -ray of europium-151 (21.6 keV) in europium-151 and amount of europium oxide were investigated aiming at establishing the quantitative analysis by Mössbauer spectrometry.

In order to improve the precision of the resonant absorption intensity data, it was tried to reduce the back ground activity consisting of resonant γ -ray and induced fluorescent X-ray through the use of a thin acrylate resin filter in front of a NaI(Tl) detector, and a very favorable result was obtained.

The resonant absorption intensity was found to be saturated even at 95.5 mg/cm^2 in thickness of europium, or at 0.35 mm in optical γ -ray path of europium oxide.

In order to avoid this inconvenience, an attempt was made to dilute europium oxide with chemically stable compounds. However, elements having high mass absorption coefficients to the 21.6 keV γ -ray, such as rare earth elements, suppressed a resonant absorption intensity seriously. Energy analysis of transmitted γ -ray from an absorber using a high-resolution Si(Li) detector and a 200 channel pulse height analyser elucidated that the resonant γ -ray was attenuated by the K-shell electron of diluents.

Fluorescent X-rays of coexisting elements in the absorber prevailed over resonant γ -ray when yttrium oxide was used as a diluent.

It was proved that the resonant absorption intensity decreased markedly with increasing mass absorption coefficients of the diluents.

Under the condition that europium was diluted with compounds having low mass coefficient absorption, such as LiF, a proportional relationship was obtained between amounts of europium and the peak intensity in the range from several to 30 ($\text{mg-Eu}/\text{cm}^2$).

Further, the authors proposed a correction technique for the saturated region by adopting the reduced intensity ($A_{\text{corr.}}$) which was obtained by extrapolating the experimental intensity (A) to the intensity of an ideal absorber with a zero mass absorption coefficient.

In our case $A_{\text{corr.}}$ is expressed as A/k , where $k = 10^{(-0.24 \pm 0.04)\mu}$ and μ is a mass absorption coefficient.

(Received Sept. 18, 1973)