- 598 (1961).
10) Y. Ohta, K. Nishimura, Y. Hirose : *Agr. Biol. Chem.*, **28**, 5 (1964).
11) E. Sundt, B. Willhalm, M. Stoll : *Helv. Chim. Acta*, **4**, 408 (1964).
12) 加藤 豊, 三宅昭雄, 川崎清光, 阿部正三 : 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, p. 1 (1974).
13) J. S. Shannon : *Austral. J. Chem.*, **15**, 265 (1962).
14) 北原喜男, 佐々木慎一, 村田一郎 : “マスペクトルの見方”, p. 74 (1965), (共立出版).

☆

Analysis of geranium oil and detection of adulterants by the GC-MS method. Yukio Ōno* and Shigeyuki TANAKA** (*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba; **Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Mass spectrometric identification of oxygenated compounds in geranium oil was investigated with a Hitachi RMU-6E spectrometer coupled with a K-53 gas chromatograph {5% PEG-20 M, 2 m×3 mm I.D., (70~220)°C, 4°C/min} and a Hitachi RMU-7L double-focusing mass spectrometer. Gas chromatography was carried out on a Shimadzu GC5A PF equipped with an FID {5% PEG-20 M, 2 m, 4 m×3 mm I.D., (80~240)°C, 6°C/min}. Geranium oil of Seto bourbon, Japan (*Perargonium roseum* bourbon)

and several imported geranium oils were examined for the comparison of gas chromatograms and detection of adulterants. In GC-MS measurements, peaks of main oxygenated compounds in the oils were overlapped by those of sesquiterpene hydrocarbons. Silica gel chromatography using *n*-pentane and ethylether effectively separated these hydrocarbons. The identification of oxygenated compounds in the ether fraction revealed that the differences in the gas chromatograms were mainly attributed to the quantities of formates and acetates of citronellol and geraniol, α -terpineol and sesquiterpene alcohol. Moreover, the ether fraction was applicable to the detection and isolation of adulterants in imported geranium oils. Besides already known components of geranium oil, there were several isolated compounds in one of the imported oils examined: 3,5,5-trimethyl-1-hexyl acetate, diphenyl methane and phenylether. These compounds have not been found in natural geranium oil.

(Received July 17, 1975)

Keywords

Adulterants

GC-MS

Geranium oil

Oxygenated compounds

無炎原子吸光分析法による金属セレン中の微量水銀の定量

齊 加実彦, 蛇川 成司, 東福 義信*

(1975 年 4 月 30 日受理)

金トラップを使用する加熱気化無炎原子吸光分析法による高純度セレン中の微量水銀の定量方法を作成して、試料の分析に利用した。この方法によって得られた定量値はジチゾン抽出分離-塩化第一スズ還元気化法による定量値と一致した。この方法ではセレン試料を加熱して水銀を気化させ、他方セレンは蒸発させないため、スズ粉を用いた。0.1 g 試料を 2.5 g のスズ粉で覆い、アルゴンガスふん囲気中で 400°C 加熱のとき水銀のみを気化することができた。比較法に用いた還元気化法ではセレンが定量の妨害をするので、あらかじめジチゾン抽出分離法を用いることとした。この場合特に条件選定の必要のあることを認め塩析剤の添加や、抽出回数などについて検討し、適正条件を定めて用いた。前者の方法は還元気化法に比較して操作簡易で分析感度も高く優れていることを確認した。

1 緒 言

高純度セレンはその電気特性を利用し、半導体材料や

* 東洋大学工学部：埼玉県川越市鯨井中野台

ゼロックス材料など貴重な用途があり、品質査定上、利用目的の機能を阻害する微量水銀不純分の定量が必要である。分析方法として発光分光分析法は実用的であるが、標準試料の作成及び定量分析方法として定量値の再現性

に難点がある。ジチゾン吸光度法¹⁾は高純度セレン試料の分析方法として確立されてなく、又分析所要時間も長い。他方水銀の無炎原子吸光定量法については諸研究報告^{2)~9)}や、JIS 法¹⁰⁾が知られている。金捕集分離法を併用すればその利用性は高まる^{11)~14)}。水銀を加熱気化させ、金捕集して測定する方法を、セレン試料にも適用されるものと予想したが、セレンの妨害が大きく難点があった。装置や操作を検討し、スズ粉を用いることなどにより問題を解決し、0.1 g の試料で、0.5ppm の水銀を定量することが可能となった。この方法と比較のため別途ジチゾン抽出分離-還元気化無炎原子吸光法も検討確立し、これについても分析方法を定め、両者による分析値を比較し、一致する満足な結果を得た。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

水銀標準溶液: 和光純薬製塩化第二水銀 0.675 g を水に溶解した後、水で正しく 500 ml にうすめ、水銀 1 mg/ml の溶液を調製してこれを原液とし、使用の都度水で正しく (25~100) 倍にうすめて、水銀 (1.0~40) µg/ml の標準溶液を調製した。

スズ粉: キンダ化学製カメレオンスペシャル印 (60~100) メッシュ。水銀含有量のなるべく少ないもの。

アルゴンガス: 日本酸素製高純度品 (99.99%, 酸素 2.5ppm)

塩化第一スズ溶液: 10%, 1N 硫酸溶液

ジチゾン-四塩化炭素溶液: 0.02%

セレン溶液: 水銀を含まないセレンを少量の硝酸に溶解し、水でうすめて 4% 溶液としたもの。

クエン酸ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝溶液: 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 1 容と 0.1M クエン酸ナトリウム溶液 4 容とを混合して用いた (pH 5.3)。

なお試薬類は特に断らないかぎり、すべて市販の特級品を用いた。

原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-1 型

微量水銀測定用器具: 日本ジャーレル・アッシュ社製試料分解用装置 AMD-A1 型 (電気炉, 温度調節器, バイロメーター付属), 金糸加熱水銀再発生装置 AMD-E1 型 (同上及び金糸約 0.6 g 付属), 吸光部アタッチメント AMD-G1 型, 石英ポート (幅 12 mm, 長さ 50 mm, 深さ 6 mm)

還元気化装置: JIS K 0102 水銀定量法還元気化装置の形式に一部手を加えたもの。還元気化用反応容器は日本ジャーレル・アッシュ製。

2.2 定量操作

2.2.1 加熱気化法 セレン 0.1 g (水銀含有量 0.4 µg 以下) の粉状試料を石英ポートの先端部に集中するようにはかり入れ、スズ粉 2.5 g で全表面を覆い、なる

べく空げきの生じないように葉さじで軽く押さえる。アルゴンガスで空気を置換した石英管内にポートを入れ、試料加熱用炉の前の低温部に入れる。試料加熱用石英管の入口を閉じ、1 l/min の流速でアルゴンガスを通じたまま次の操作を行う。

約 10 分間経過後、炉の中心部に試料そう入棒で石英ポートを置く、炉温を 400°C にし、発生した水銀蒸気を冷状態の金糸に導き捕集する。約 5 分後、通気路を放出路から測定路の通気路に切り替え、アルゴンガス流速を 1 l/min にし、金捕集部を炉温 700°C で加熱、水銀を気化させて測定部に流し、253.7 nm の吸光度を測定する。

検量線は塩化第二水銀溶液 10 µl (水銀 0~0.4 µg 相当量を含む) を石英ポートに入れ、アルゴンガスで空気を置換した試料加熱用石英管に入れ、以降試料を測定する場合と同様の操作を行って求める。

注 キャップ中のグラスウールは 1 試料分析実施ごとに取り替えて次の試料の分析を行い、又石英管は数試料分析実施ごとに、清浄化したものに取り替えて分析した。

2.2.2 還元気化法 セレン 1.0 g (水銀含有量 2.5 µg 以下) を混酸 (塩酸 1+硝酸 3) 8 ml を用いて砂浴上で加熱溶解する。水を加えて正確に 25 ml とし、この溶液 10 ml をとり、アンモニア水 (1+1) 10 ml, クエン酸ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝溶液 10 ml, 硝酸アンモニウム 50%, 2 ml を加えた後、ジチゾン-四塩化炭素溶液 10 ml を加えて抽出操作を行う。更に水層にジチゾン-四塩化炭素溶液 10 ml を加えて抽出操作を繰り返す。有機層を合わせ、これに塩酸 (1+1) 5 ml を加えて逆抽出操作を行う。逆抽出した塩酸性溶液にアンモニア水 (1+1), クエン酸ナトリウム-水酸化ナトリウム緩衝液を前の抽出操作と同量加え、前と同様に、再び抽出及び逆抽出操作を行う。水溶液は還元気化用反応容器に入れ、水を加えて 50 ml とし、塩化第一スズ溶液 5 ml を加えて、水銀を還元気化させ、吸収セルに導いて 253.7 nm の吸光度を測定する。検量線は塩化第二水銀溶液 (0.1 µg/ml) の 0~10 ml を段階的に数個反応容器にはかりとり、水を加えて 50 ml とした後、塩酸 (1+1) 5 ml を加え、以下本文と同様に塩化第一スズ溶液を加えて、還元気化を行って作成する。

3 実験結果と考察

3.1 加熱気化法

3.1.1 装置の検討 水銀測定装置において、水分の除去法について西ら¹⁴⁾の提案などがあるが、本実験では

Fig. 1 Apparatus of heating method

- 1: Heating furnace of sample; 2: Quartz glass tube; 3: Cap containing glass wool; 4: Heating furnace of amalgamated gold; 5: Three-way cock; 6: Beaker containing water; 7: U tube containing glass wool; 8: Absorption cell; 9: Exhaust tube; 10: Bottle containing nitric acid solution; 11: Bottle containing potassium permanganate solution

水分の除去及び不覚にセレンを揮散させた場合の装置汚染防止の対策として Fig. 1 に示す構造のものを用いた。

Fig. 1 の3はすり合わせキャップで、これにグラスウール約 (0.2~0.3) g を詰め、7にはグラスウール約 0.3 g を詰めたU字管をおき、水冷して水分捕集用とした。9は別途ガス放出路で、金糸での水銀捕集後の不要ガスを放出し、測定用吸収セルを保護した。これらの組み合わせによって次の効果を得た。すなわち水分 0.5 ml もほとんど測定時にその波形は認められず、又 0.3 μ g の水銀を含む 1 ml 水溶液について得た吸光度は、同量の水銀を含む試料溶液 10 μ l についての吸光度と一致し、水分の影響はなかった。しかしセレンに水銀標準溶液添加法の場合は、セレン蒸発防止操作上、水分少量の場合が容易なこともあって、3.1.4 に示すように 10 μ l 溶液を用いることとした。

グラスウールによる水銀の損失について検討するため冷却U字管及び試料加熱用石英管キャップの中にグラスウールを入れないもの、冷却U字管はグラスウールを入れたもの、石英管キャップ及び冷却U字管の両方にグラスウールを入れたものの3種の場合について調べた。その結果水銀 0.4 μ g 標準溶液についての吸光度はそれぞれ 0.828, 0.794, 0.787 であって、吸光度 0.828 と 0.787 の差は約 0.02 μ g の水銀に相当する。水銀損失量は微小のことを確かめ、万一セレンが揮散した場合に、吸収セルの汚染を防止する目的でグラスウール入りのものを用いることとした。なお、金糸による水銀捕集につ

いては 1.5 g などを用いた例¹¹⁾もあるが、本実験では水銀 0.4 μ g について、アルゴン流速 1 l/min 試験した結果、金糸通過後のガス中には水銀は検出されず、十分捕集しているものと認めて装置取り付けのものをそのまま用いた。

3.1.2 測定条件の検討 有機物¹⁴⁾や土壌¹¹⁾の試料については、加熱温度 900°C で 30 秒間や¹⁴⁾ 500°C で 3 分間¹¹⁾が用いられているが、水銀 0.4 μ g を含む塩化第二水銀溶液 10 μ l について加熱温度 400°C, 500°C で (4~5) 分間加熱することにより、一定の吸光度を示したので、加熱時間は 5 分間とした。この場合、加熱温度は目的試料の母成分、セレンの蒸発を極力防ぐため比較的低温な 400°C を用いた。流速については Fig. 2 に示すとおり、感度は劣るが吸光度が一定となる 1.0 l/min を使用した。

金糸加熱温度に関して、加熱温度 (650~750)°C の範囲では、アマルガムから遊離された水銀濃度の測定ガス中の最高値は一定であることを吸光度測定値から認めたので、その中間の温度 700°C を金糸加熱温度と定めた。

Fig. 2 Effect of argon gas flow rate

3.1.3 セレンの影響と対策 セレンをその沸点以下で加熱するとき、大気中で加熱する場合はもちろん、アルゴンガスで管内を十分置換した場合でもセレンは蒸発し、通路途中で粉状析出し、これが水銀蒸気を捕集して測定を妨げる。試料中に含まれた酸素分を除去するためなるべく長時間、事前にアルゴンガス通気を行う外、ナフタリン、シクロヘキサンなどの炭化水素類の数種や炭

素, リチウムなどの還元性物質を添加して加熱操作を行うなど, 種々の操作を試みたが, これらはいずれも好ましくなかった. スズ粉によって試料を覆う場合はセレンの蒸発を抑えられることが分かったのでスズ粉を利用することとした. この場合, セレン試料はなるべく集中して入れ, 全表面をスズ粉で覆い, 通気前方端を軽くさじで抑えて, ち密にしておくのがよかった. セレン試料 0.1 g をスズ粉 2.5 g で覆い, アルゴンガス気流中で加熱して得られた固体を, X線マイクロアナライザーで検査した結果, セレンは 2 mm 程度の幅の層に集中していることを認め, その層の部分のスズ-セレンの 1 対 1 合金であることを X線回折法で確かめた.

3.1.4 セレンに塩化第二水銀溶液を加えた試料による検討 水銀を含まない高純度の細粒セレンの 0.03 g あるいは 0.1 g に, 水銀の各種の量を段階的に含む溶液 10 μ l を添加し, スズ粉 2.5 g で覆い, 2.2.1 に準じて測定して得た吸光度の比較は Fig. 3 に示すとおり, 標準水銀溶液のみの場合と二者ともほぼ一致し, 水銀量, 吸光度との関係は良好な比例関係を示した.

Fig. 3 Calibration curves by heating-gold trap method

—○— With standard solution of mercury; —△— With standard solution of mercury added to 0.03 g selenium; —□— With standard solution of mercury added to 0.1 g selenium

セレン 0.3 g の使用の場合も, 添加水銀量 0.3 μ g までは良い結果を示し, 0.4 μ g では吸光度が低下した. スズ粉量を増加することにより, セレン量の多い試料についても適用可能であるが, 用いたスズ粉 2.5 g 中に含まれる水銀量は 0.07 μ g であったので, スズ粉使用量は 2.5 g 以上を用いることを避けた. ボートの形状によってはスズ粉量を減ずることも可能で, より多量のセレン

試料を適用できる可能性を残している. 水銀標準溶液量は 10 μ l ではセレンの揮散の心配はないが, 溶液量が多くなるに従いセレン蒸発の防止が困難になる.

3.1.5 他元素の影響 セレン中の不純分として銅, 鉛, テルル, 鉄, 硫黄, ヒ素, アンチモン, ビスマスを選び, セレン 0.1 g に水銀 0.3 μ g を含む塩化第二水銀溶液を加え, これに普通セレンが含有する量より相当多量に当たる量として銅, 鉛, テルル, 鉄はそれぞれ 4 μ g 相当量, 硫黄は 100 μ g 相当量, ヒ素, アンチモン, ビスマスはそれぞれ 5 μ g 相当量を加えて水銀量を測定し, いずれも測定値は (0.28~0.32) μ g で影響ないものと判断した. ただし金属の微量の添加は困難であるため銅, 鉄, アンチモンは塩化物, 鉛, テルル, ビスマスは硝酸塩, ヒ素, 硫黄はアルカリ塩溶液 10 μ l を用いた.

3.2 還元気化法

3.2.1 装置及び測定条件 発生装置については改良案が提案⁷⁾されているが, 本実験では市販の水銀発生容器を用いた.

全体の装置は JIS 法¹⁰⁾の回路に準じた装置にコックを取り付け, 循環法と非循環法のいずれにも利用できるものを用いた. 水銀 (1~2) μ g を含む塩化第二水銀溶液の試料について, 循環法と非循環法とによって, 水銀量と吸光度の関係を求めた. その結果は Fig. 4 のとおりであった.

異論もあるが⁸⁾ Fig. 4 で見られるように, 循環法は検量線の直線性が良好で, 分析精度もやや優れているので, ここでは循環法を用いることとした. 既報文⁷⁾⁸⁾の条件を参考にして試料溶液の液性, 還元剤溶液, 空気流速などについて実験した結果, 次の条件を選んだ. 分析

Fig. 4 Calibration curves by stannous chloride reduction method

—○— Generated gas was circulated; —△— Generated gas was not circulated.

波長 253.7 mm, 溶液酸性度 0.7 N, 還元剤, 10% 塩化第一スズ溶液 (1N 硫酸酸性) 5 ml, 空気流速 0.8 l/min, 還元時の試料溶液量 50 ml である。

3.2.2 セレンの影響と水銀との分離 セレン 100 μ g を含む溶液中の水銀 1 μ g の測定値は, セレンに妨害されて低値を示す。セレン共存量が増加すれば, 水銀検出量は更に減少し, セレン 1mg の場合約 85%, 5mg の場合 42% の回収率となる。従って水銀還元気化操作に先立ちセレンを分離する必要がある。分離法として, 一般的なジチゾン法によることとしたが, 微量水銀を高い抽出率で, セレンから抽出分離するには工夫を要することを認めた。水銀 1 μ g を含むセレンの溶液についての実験結果は Table 1 のとおりである。すなわち, 2.2.2 に示した条件で一連の抽出, 逆抽出行程を2回繰り返す場合はセレン 0.2 g, 0.4 g のいずれの場合も良好な水銀回収率を示した。例えば緩衝溶液を用いることなく pH 調節を行う場合や, 硝酸アンモニウム添加量を相違する場合は回収率は劣った。緩衝溶液を加えない場合の測定値の低値は, pH 調節に時間を要し, この間の水銀の損失が大きな原因であった。なお Table 1 には示さなかったが, 一連の抽出操作を2回繰り返して行わない場合は, セレンの分離が不十分で, 水銀量 1 μ g に対し回収率は 0.5 μ g 以下にすぎなかった。

Table 1 Mercury determined with mercury vapor generated by tin(II) chloride reduction process, preceded by dithizone extraction procedure on prepared selenium sample solution

Amount of Se added (g)	Method of pH adjustment	NH ₄ NO ₃ added (g)	Recovered mercury (μ g)
0.2	Buffer solution was not used	0	0.19
		1.0	0.45
0.2	Buffer solution was used	0	0.58
		1.0	0.95
		2.0	0.87
0.4	Buffer solution was used	0	0.51
		0.5	0.60
		0.8	0.93
		1.0	0.96
		1.5	0.90
		2.0	0.88

Mercury taken : 1.0 μ g

3.3 セレン製品の測定

加熱気化法, 還元気化法, 発光分光分析によるセレン製品 a, b, c, d, e の測定結果を Table 2 に示す。

加熱気化法と還元気化法との分析値は一致している。b 試料については測定値にばらつきがあるが試料中の水銀の偏析もあると思われる。発光分光分析ではジャーナル アッシュ社製 1.5 m ワーズワース型 分光写真器 (JA-

Table 2 Analytical results of samples

Sample	Heating method		Reduction method		Emission spectrophotometry (with 253.7 nm line)
	Sample taken (g)	Analytical results (ppm)	Sample taken (g)	Analytical results (ppm)	
a	{ 0.01 0.03	10, 11, 13 11, 12, 12	0.1	11, 11	Very very weak
b	0.1	2, 2, 3, 3, 3	0.2 0.4	3, 3 2, 3	not detected
c	0.1	below 0.1	—	—	not detected
d	0.1				
e	0.1				

7801), 黒鉛補助電極を用い, 直流アーク, 電流 5 アンペア, 発光時間 10 秒で行った。

4 む す び

セレン試料をスズ粉で覆って加熱すれば, セレンは合金を生成する。この方法でセレンを気散させることなく, 水銀のみを気化させて, 原子吸光法で測定する方法を検討し, 分析条件を定めて, 加熱気化無炭原子吸光法を設定した。この方法は従来, 工業分析上の信頼できる定量方法のなかった, 高純度セレン中の微量水銀の定量方法に適用できる。この方法の定量感度は 0.1 g 試料について 0.5 ppm と認めた。分析所要時間は約 20 分で日常分析方法に適した方法といえる。別途ジチゾン抽出分離-還元気化無炭原子吸光法も設定した。同一試料について両方法によって求めた定量値は一致した。後者は予想されるとおり, 前者に比較して, 分析所要時間をはるかに多く必要とし, 感度もまた劣り, 日常分析方法として敬遠される方法である。

文 献

- 1) 応用比色分析編集委員会編: “応用比色分析”, 3 巻, p. 20 (1974), (共立出版)。
- 2) G. Lindstedt: *Analyst*, **95**, 264 (1970)。
- 3) W. R. Hatch, W. L. Ott: *Anal. Chem.*, **40**, 2085 (1968)。
- 4) G. Lindstedt, I. Skare: *Analyst*, **96**, 223 (1971)。
- 5) S. H. Omang, P. E. Paus: *Anal. Chim. Acta*, **56**, 393 (1971)。
- 6) S. H. Omang: *ibid.*, **63**, 247 (1973)。
- 7) 梅崎芳美, 岩本和子: 本誌, **20**, 173 (1971)。
- 8) 鎌田俊彦, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 同上 **22**, 1481 (1973)。
- 9) 仲町秀雄, 岡本喜代治, 楠見 勇: 同上, **23**, 10 (1974)。
- 10) JIS K 0102 (1971)。
- 11) 加藤甲子, 安藤 厚, 岸本俊彦: 本誌, **21**, 1057 (1972)。
- 12) P. C. Leong, H. P. Ong: *Anal. Chem.*, **43**, 940 (1971)。
- 13) D. H. Anderson, J. H. Evans, J. J. Murphy, W. W. White: *Anal. Chem.*, **43**, 1511 (1971)。
- 14) 西 末雄, 堀本能之, 中野信雄: 本誌, **23**, 386

(1974).

☆

Determination of trace mercury in metallic selenium by flameless atomic absorption spectroscopy. Kamihiko ITSUKI, Joji ABUKAWA and Yoshinobu TOFUKU (Faculty of Engineering, Toyo University, Kujirai-nakanodai, Kawagoe-shi, Saitama)

The method for the determination of trace mercury in selenium by means of heating followed by collecting in a gold trap was investigated. To avoid vaporization of selenium, which causes error due to adsorption of generated mercury vapor in deposited selenium or selenium oxide, sample was covered with tin powder and was made to alloy in the heating process at 400°C under argon atmosphere. Outline of the analytical method is as follows. Sample of 0.1 g selenium is taken in a portion of a quartz glass boat and is covered with 2.5 g of tin powder. The boat is put into a quartz glass tube in which air has been replaced with argon gas. Sample is heated at 400°C in argon atmosphere. Generated mercury vapor is led to a gold trap and collected. Amalgamated mercury is then released by heating at 700°C and absorbancy at the wavelength of 253.7 nm is measured. Depending upon the mercury

content, *i.e.*, 3 ppm and 11 ppm Hg in selenium, 0.1 g and 0.03 g of samples were used respectively in this method. The results were in good agreement with those obtained by the atomic absorption method preceded by dithizone extraction- stannous chloride reduction process using sample of 0.4 g or 0.1 g. The method of dithizone extraction was also improved in this experiment with following conditions: use of ammonium nitrate as salting-out reagent, double dithizone extractions followed by back extraction with hydrochloric acid and repeating the whole extraction procedure again, and addition of buffer solution of pH 5.3 for the purpose of saving time of pH adjustment to avoid loss of mercury.

(Received Apr. 30, 1975)

Keywords

Flameless atomic absorption spectroscopy

Gold trap

High-purity selenium

Mercury determination

Tin powder

ベースラインシフト自動抑制型マージナル NQR 分光計

塚田 勉*, 檜山行雄, 渡辺訓行, 仁木栄次**

(1975 年 6 月 11 日受理)

周波数変調によるマージナル発振検出法には、発振器の周波数特性に基因する、望ましくない変調出力成分(オフセット出力)が伴う。小さな NQR 信号を検出するときには、このオフセット出力がしばしば妨害となり、増幅器の増幅度を上げることができないことと、周波数掃引につれてベースラインがシフトすることの二つの困難を引き起こす。これらの難点を除くために、周波数変調用の双方向く形波の片側の振幅を固定し、他方の振幅を、オフセット出力信号により自動制御する NQR スペクトロメーターを試作した。このスペクトロメーターは大きな変調レベルでも安定に動作し、通常のマージナル発振検出器では検出の困難な、線幅の広い NQR を示す、1 価の銅化合物に対しても、良好な S/N のシグナルを与える、高感度なものであることが分かった。

1 緒 言

NQR(純核四極子共鳴)は固体内の結合、構造などに関する情報を与え、局所的な状態分析手段として、主としてハロゲン原子や窒素原子を含む化合物を中心に利

用されている。最近では、興味ある構造をもつ、1 価の銅錯体に関する報告もみられるようになり^{2)~5)}、著者らの研究室でも、発表⁶⁾、未発表のデータを含む、いくつかの 1 価の銅錯体に関する新しい結果を得ている。

NQR の測定は、高周波発振器のタンク回路を構成するコイルに試料を入れ、共鳴により引き起こされる、タンク回路の Q の微小な減少 ($|\delta Q|/Q \leq 10^{-4}$) による、

* 日電バリアン株式会社: 東京都府中市四谷 5-8-1

** 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1