

# X線回折およびラマン散乱法による 30MPa, 25°Cから 350°Cにおける硝酸亜鉛(II)水溶液の構造解析

李 孝成<sup>1)</sup>・藤村 恒児<sup>1)</sup>・吉田 亨次<sup>1)</sup>・山口 敏男<sup>1,2),\*</sup>

(平成 22 年 11 月 30 日受理)

## X-ray Diffraction and Raman Scattering Studies on Aqueous Zinc(II) Nitrate Solutions over a Temperature Range from 25 to 350 °C at 30 MPa

Xiao Cheng Li<sup>1)</sup>, Koji FUJIMURA<sup>1)</sup>, Koji YOSHIDA<sup>1)</sup>, and Toshio YAMAGUCHI<sup>1,2),\*</sup>

(Received November 30, 2010)

### Abstract

Raman scattering measurements were made on a 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution under high temperature and high pressure conditions to investigate the hydration of the zinc(II) and nitrate ions and the ion-pair formation in the solution. It has been suggested that the Zn(II) ion forms the octahedral hexaaqua ion,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  in a temperature range from 25 to ~100 °C, followed by formation of the contact ion pair,  $\text{Zn}^{2+}\text{-NO}_3^-$ , probably an octahedral  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  species from ~100 to ~300 °C and then a tetrahedral  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  species above ~300 °C. X-ray diffraction measurements were also performed on the same solution under ambient conditions to determine the hydration structure of zinc(II) ion. The X-ray radial distribution function showed that the Zn-H<sub>2</sub>O distances in the first and the second coordination spheres are 2.1 Å, and 4.2 Å, respectively.

### 1. 序 論

近年, 温度や圧力によって物性を大幅に制御できる超臨界流体を液体溶媒に代わる新たな溶媒として利用する試みが注目されている<sup>[1,2]</sup>. 超臨界流体とは, 臨界点(水の場合, 臨界温度  $T_C$  644 K, 臨界圧力  $P_C$  22.1 MPa)以上の温度圧力における流体で, 気体の

拡散性と液体の溶解性を合わせ持つ. 超臨界水では, 温度・圧力によりイオン積・密度・誘電率等の種々の物理化学的性質を連続的に変えることができる<sup>[3]</sup>. この特性を利用して, 超臨界流体は抽出・分離, 難分解性の有害物質の分解<sup>[1-4]</sup>や金属酸化物微粒子の生成<sup>[1-5]</sup>等の応用研究に用いられている. 特に, 超臨界流体を利用した晶析法は, 金属塩水溶液を超臨界状態

<sup>1)</sup> 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

<sup>2)</sup> 福岡大学高機能物質研究所, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Advanced Materials Institute, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

まで急速に加熱することで金属酸化物微粒子を生成させる手法であり、均一なナノ金属酸化物微粒子を用いるナノテクノロジーで注目されている<sup>[6]</sup>。

金属塩水溶液を加熱すると、水和イオンは加水分解により金属水酸化物を生成し、さらに高温高压下においては脱水反応により金属酸化物ナノ粒子が生成する。金属酸化物ナノ粒子は、各種機能性材料の原料（磁性材、触媒、化粧品など）として利用されている<sup>[6]</sup>。シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの無機酸化物や医薬品や高分子など有機物の微粒子生成が確認されている。このようなナノ材料はその用途に応じて結晶のモルフォロジーを制御することが要求されている。金属酸化物微粒子の結晶モルフォロジーと結晶生成条件との相関を明らかにするために、高温高压下の電解質水溶液の相挙動や構造情報が必要である。これらの情報が明らかになれば、温度・圧力を変化させてイオン積・密度・誘電率等の種々の物理化学的性質を制御することができるので、様々なモルフォロジーをもつ金属酸化物微粒子を生成させることが可能となる。

これまで、硝酸亜鉛水溶液は、ラマン分光法<sup>[7,8]</sup>とEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 法<sup>[9]</sup>を用いて研究されている。Ikushimaら<sup>[7]</sup>は、硝酸イオンの振動モード（対称伸縮振動 $\nu_1$ 、非対称伸縮振動 $\nu_3$ 、対称変角振動 $\nu_4$ ）の温度変化から、30 MPa一定で温度上昇に伴い、硝酸イオンと亜鉛イオンとの接触イオン対ができて、亜鉛(II)イオンの周りの構造が八面体から四面体に変化することを提案した<sup>[7]</sup>。しかしながら、亜鉛イオン周りの直接的な構造情報（原子間距離、配位数）は得られていない。AnselとNeilson<sup>[9]</sup>は、低温（30 K-208 K）における硝酸亜鉛水溶液（ $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ,  $x=2, 6, 12$ ）のEXAFS測定から、亜鉛イオンは6個の水分子に囲まれており、 $Zn^{2+}-H_2O$ 結合距離は（2.05-2.08 Å）であると報告している。しかしながら、高温高压条件下での水和亜鉛イオンの構造は明らかになっていない。金属塩水溶液において、異なる陽イオンや陰イオンは水構造に異なる効果をもたらす<sup>[10]</sup>。上記で述べた硝酸亜鉛水溶液の研究では、高温高压下で亜鉛イオンや硝酸イオンが水構造に及ぼす効果は調べられていない。

本研究では、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸亜鉛水溶液について、30 MPa一定で25～350℃（25℃毎）においてラマン散乱測定<sup>[11]</sup>を行い、硝酸イオンや水分子の分子内振動の温度依存性から高温高压水溶液中における亜鉛イオンの水和やイオン対生成を調べた。さらに、角度分散X線回折法<sup>[11,12]</sup>により常温常圧下の硝酸亜鉛水溶液の構造解析を行った。

## 2. 実 験

### 2.1. 試料の調製と分析

硝酸亜鉛水溶液は、市販の硝酸亜鉛六水和物  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (特級試薬, 関東化学株式会社) の所定量を蒸留水に溶解して調製した。亜鉛イオンの濃度は、BT指示薬(和光純薬工業, 特級試薬)を用いて標準EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)水溶液で滴定するキレート滴定法により定量した。硝酸イオンの濃度は陽イオン交換樹脂法で定量した。一定量の硝酸亜鉛水溶液を陽イオン交換樹脂(H型)(室町化学工業)をつめたカラムに通した。その流出液を標準NaOH水溶液(和光純薬工業, 特級試薬)によりフェノールフタレイン指示薬(石津製薬工業, 特級試薬)を用いて定量した。試料溶液の密度は、25℃において密度計DMA 35(Anton Paar K.G.)を用いて測定した。得られた結果をTable 1にまとめた。硝酸亜鉛水溶液中の水構造の温度変化を観察するために、同濃度の硝酸亜鉛水溶液に4%(w/w) $D_2O$ ( $D=99.8\%$ , 関東化学株式会社)を加えた溶液を調製した<sup>[10]</sup>。

### 2.2. ラマン散乱測定

ラマン散乱測定には、レーザーラマン分光装置T64000(JOBIN YVON)を用いた。試料溶液をサファイア窓付き高温高压ラマンセル(耐圧硝子工業株式会社)(Fig. 1)中に高压ポンプで挿入した。試料溶液に対してレーザー光 $Ar^+$ (波長5145 Å)を照射して、その後方散乱光をCCD検出器で検出した。測定は、30 MPa一定で、25～350℃の温度範囲で25℃毎に行った。各熱力学条件において、測定の積算時間は15分である。

得られたラマンスペクトルをOrigin Ver.7でピーク解析した。フィッティング関数として、Lorentzian関数(式1)を用いた。

Table 1. Compositions (in  $\text{mol dm}^{-3}$ ) and density (in  $\text{g cm}^{-3}$ ) of a 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution

$[Zn^{2+}]$ :	0.9151
$[H^+]$ :	0.04250
$[NO_3^-]$ :	1.872
$[H_2O]$ :	54.30
Density:	1.147

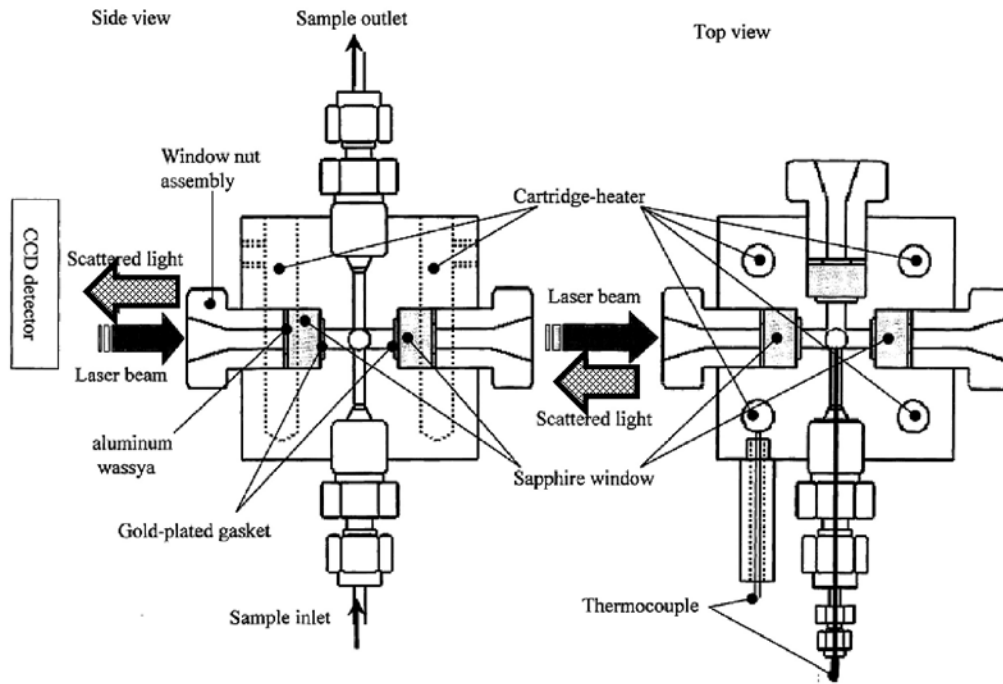


Fig. 1. High-temperature and high-pressure Raman cell

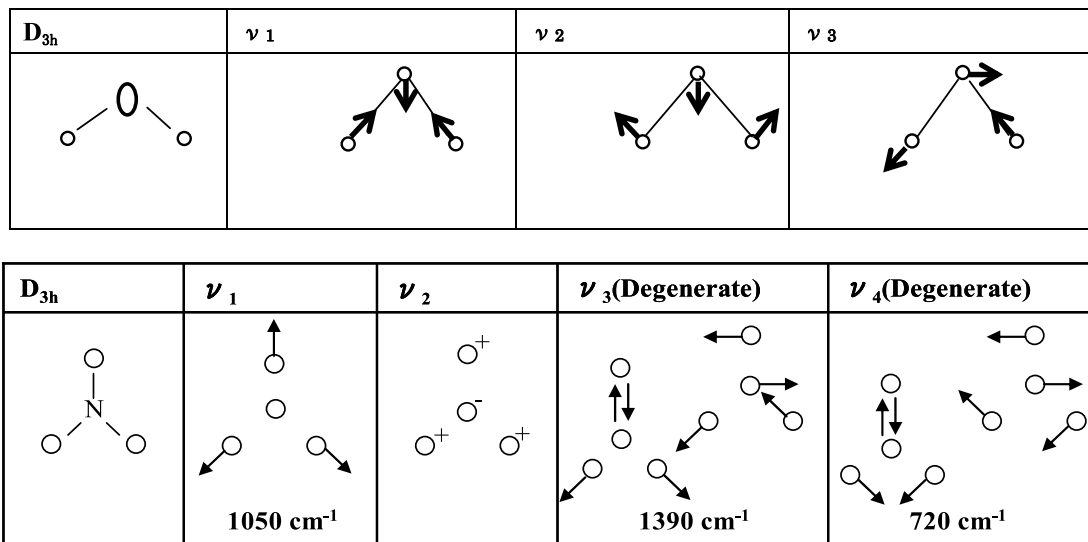


Fig. 2. Modes of vibrations of water (top) and nitrate ion (bottom)

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 w^2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $x_c$  はバンドのピーク波数、 $A$  はバンドの面積、 $w$  はバンドの半値幅である。水 (H<sub>2</sub>O) の O-D バンド (対称伸縮モード  $\nu_1$ )、硝酸イオンの対称伸縮

モード ( $\nu_1$ )、非対称伸縮モード ( $\nu_3$ )、対称変角振動モード ( $\nu_4$ ) の振動モードを測定した (Fig. 2)。本測定では、高温高压セルに使用したサファイヤ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 窓からのラマン散乱が 720 ~ 750 cm<sup>-1</sup> に現れ、硝酸イオンの  $\nu_4$  バンドと部分的に重なるために、 $\nu_4$  バンドの解析は行わなかった。

### 2.3. X線回折法

X線回折測定は、回転 Mo 陽極型 X線発生装置（リガク RU-300）とイメージングプレート二次元検出器付 X線回折装置（DIP301, ブルカー-AXS）により、MoK $\alpha$  線（波長 0.7107 Å）を用いて行った。測定は、励起電圧 50 kV、電流 200 mA で、露光時間は 1 時間で行った。試料溶液は、1 mm  $\phi$  シリカキャピラリー（厚さ 0.01 mm）に封入した。また、空キャピラリーおよび空気散乱を測定した。

得られた散乱 X線強度に、空気散乱、試料とセルの吸収、キャピラリーセル散乱を補正した後、式（2）により試料の X線散乱強度を絶対単位に換算した。

$$K = \frac{\int s^2 M(s) \left[ \sum n_i \left\{ f_i(s) + \Delta f_i \right\}^2 + (\Delta f_i'')^2 + I_i^{\text{inco}}(s) \right] ds - 2\pi\rho_0}{\int s^2 M(s) I_{\text{corr}}(s) ds} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $s$  は散乱ベクトルで、 $s = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  ( $2\theta$  は散乱角) で表される。 $K$  は規格化定数、 $M(s)$  は修正関数で  $M(s) = [\sum n_i \{f_i(0) + \Delta f_i\}^2 + (\Delta f_i'')^2] / [\sum n_i \{f_i(s) + \Delta f_i\}^2 + (\Delta f_i'')^2]$ 、 $I_i^{\text{inco}}$  は非干渉散乱強度、 $I_{\text{corr}}$  は補正後の干渉性散乱強度である。 $n_i$  は単位体積中の原子  $i$  の数である。 $f_i(s)$ 、 $\Delta f_i'$ 、 $\Delta f_i''$  はそれぞれ原子  $i$  の原子散乱因子、異常分散の実部と虚部である。 $\rho_0$  は単位体積あたりの平均電子密度で式（3）により表される。

$$\rho_0 = \left\{ \sum n_i f_i(0) \right\}^2 / V \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $V$  は亜鉛原子 1 個が占める体積 ( $\text{\AA}^3$ ) である。

規格化定数を用いて、構造関数  $i(s)$  は式（4）により表すことができる。

$$i(s) = K \cdot I_{\text{corr}}(s) - \sum n_i \left[ \left\{ f_i(s) + \Delta f_i \right\}^2 + (\Delta f_i'')^2 + I_i^{\text{inco}}(s) \right] \dots \dots \dots (4)$$

動径分布関数  $D(r)$  は構造関数  $i(s)$  を式（5）によりフーリエ変換することにより得られる。

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int s i(s) M(s) \sin(rs) ds \dots \dots \dots (5)$$

## 3. 結果と考察

### 3.1. ラマン散乱測定

N-O 伸縮振動  $\nu_1$  バンド

Fig. 3 に、各温度における 1 M (= mol dm $^{-3}$ ) 硝酸亜鉛水溶液中の硝酸イオンの N-O 対称伸縮振動バンド

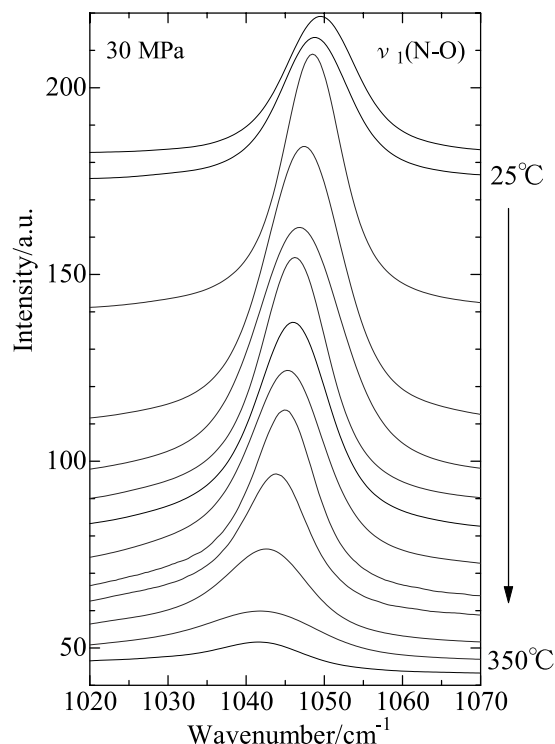


Fig. 3. The spectra of symmetric stretching vibration of N-O band ( $\nu_1$ ) of the nitrate ion in the 1 molar aqueous zinc (II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

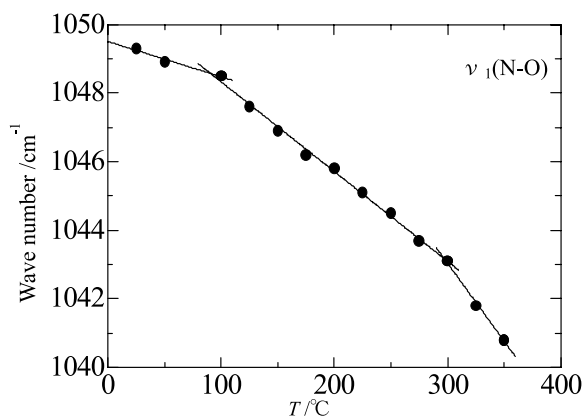


Fig. 4. Temperature dependence of the N-O band ( $\nu_1$ ) of the nitrate ion in the 1 molar aqueous zinc (II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

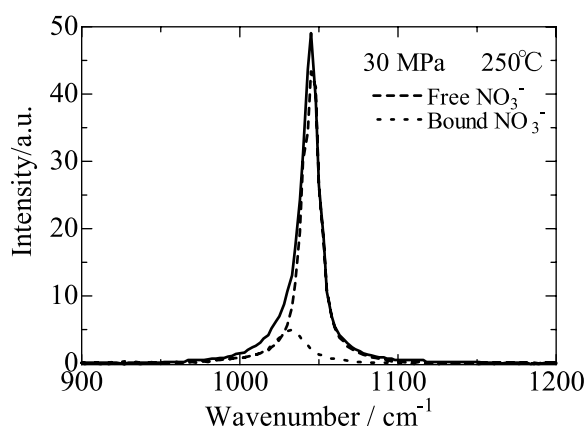


Fig. 5. Peak Separation of the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at 25°C and 30 MPa

ド  $\nu_1$  のラマンスペクトルを示した。温度上昇に伴い、 $\nu_1$  バンドは低波数側へシフトした。Fig. 4 に、 $\nu_1$  バンドのピーク位置に対する波数を温度に対してプロットした。図からわかるように、100°C 付近と 300°C 付近に屈折点が観測され、硝酸イオン周りの構造が変化していることを示唆している。すでに述べたように、温度が上昇すると水の誘電率は低下するので、イオンの水和エネルギーは減少する。その結果、亜鉛イオンと硝酸イオンの接触イオン対が生成されることが考えられる。

$\nu_1$  バンドを定量的に解析するために、式 (1) の Lorentzian 関数を用いて、面積、ピーク位置、半値幅を変数として最小二乗法によるピーク分離を行った。Fig. 5 に、30 MPa, 25°C におけるピーク分離の結果を示す。高波数側ピークを遊離の硝酸イオン (free ion) に、低波数側ピークをイオン対形成している硝酸イオン (bound ion) に帰属した。

Figs. 6, 7, 8 は、それぞれ両硝酸イオンの面積、ピーク位置、半値幅の温度依存性を示す。Fig. 6 から、温度上昇に伴い、bound  $\text{NO}_3^-$  の数が増え、Free  $\text{NO}_3^-$  が減少することが分かる。bound  $\text{NO}_3^-$  の面積の温度変化を詳細に観測すると、100 ~ 200°C, 200 ~ 300°C, 300°C 以上で温度に対する面積の変化量が異なることがわかる。次に、Fig. 7 のピーク位置の温度依存性において、bound  $\text{NO}_3^-$  イオンのピーク位置は 100 ~ 180°C ではあまり変化しないが、180°C より高くなるにつれて低波数シフトをする。更に、その変化の割合は、250°C 付近を境に大きくなる。一方、free  $\text{NO}_3^-$  イオンのバンドも温度が上昇すると低波数シフトするが、そのシフト量は bound  $\text{NO}_3^-$  に比べて小さく、単調なシフトを示す。Fig. 8 において、半値幅

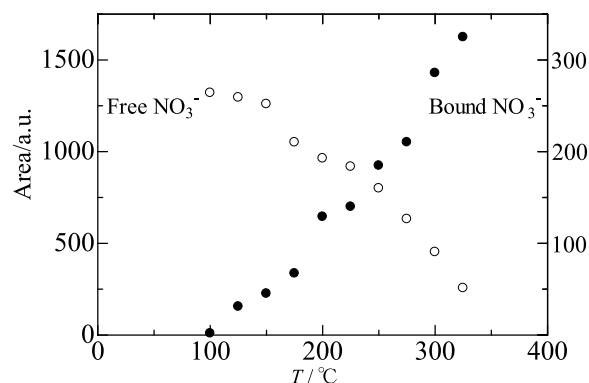


Fig. 6. Temperature dependence of the area of the N-O band( $\nu_1$ ) of the nitrate ion in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

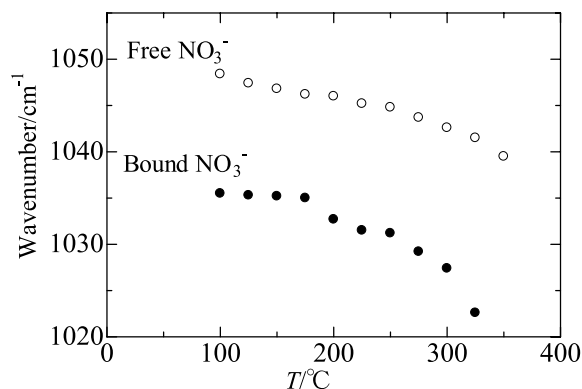


Fig. 7. Temperature dependence of the peak position of the N-O band( $\nu_1$ ) of bound  $\text{NO}_3^-$  and free  $\text{NO}_3^-$  in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

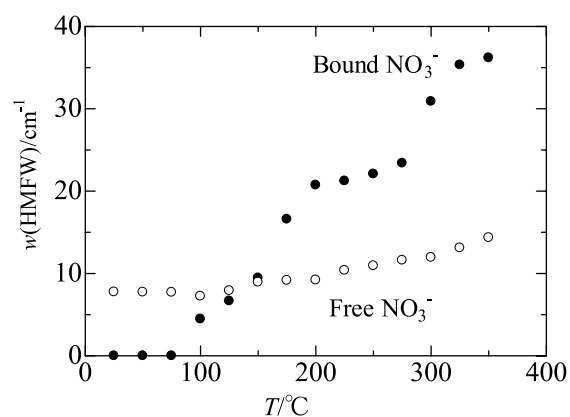


Fig. 8. Temperature dependence of the half-height-full-width of the N-O band( $\nu_1$ ) of free  $\text{NO}_3^-$  and bound  $\text{NO}_3^-$  in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

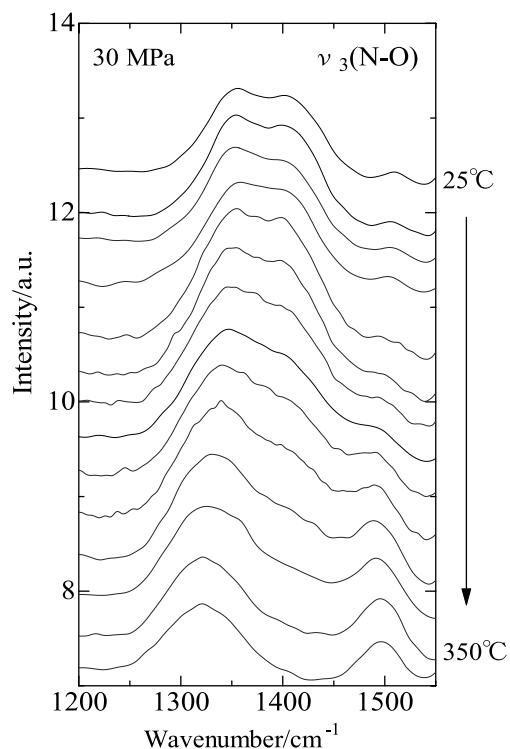


Fig. 9. The spectra of asymmetric stretching vibration of N-O band ( $\nu_3$ ) of the nitrate ion in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

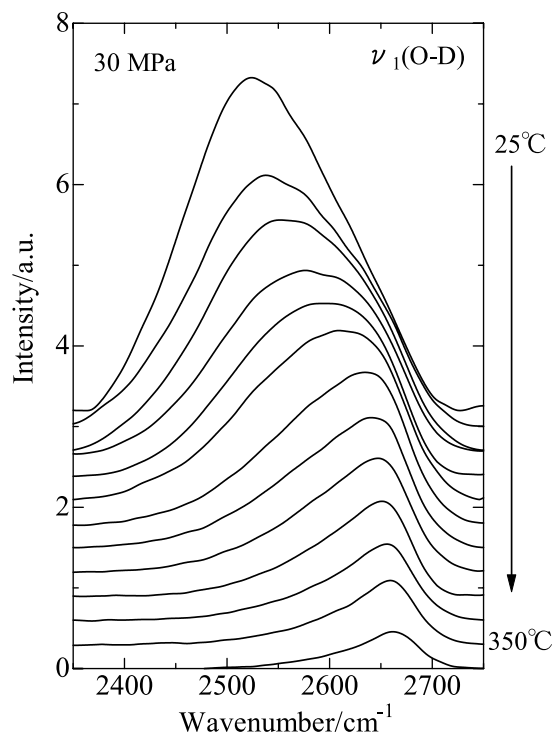


Fig. 11. The spectra of symmetric stretching vibration of O-D band ( $\nu_1$ ) of the HDO in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

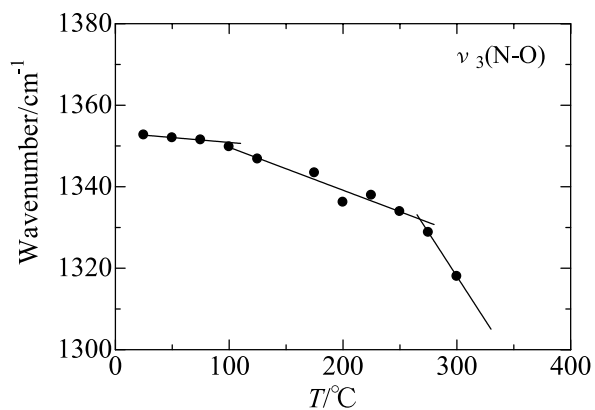


Fig. 10. Temperature dependence of the N-O band ( $\nu_3$ ) of the nitrate ion in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

の値は free  $\text{NO}_3^-$  イオンでは温度の上昇とともに単調に増加した。しかしながら, bound  $\text{NO}_3^-$  イオンでは, 100 ~ 200°C, 200 ~ 300°C, 300°C 以上の各温度範囲で変化割合が異なる。

#### 非対称伸縮 $\nu_3$ バンド

Fig. 9 は  $\nu_3$  バンドのラマンスペクトルの温度変化を示している。 $\nu_3$  バンドは 25°C では 1350  $\text{cm}^{-1}$  と 1403  $\text{cm}^{-1}$  に現れた。温度上昇につれて前者のバンドは低波数側へシフトして, 350°C では 1321  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。一方, 後者のバンドは温度上昇に伴い, ピーク位置に大きなシフトは観測されないが, ピーク強度はだんだん減少して, 350°C ではほとんど消失した。このことから, 前者のバンドは bound  $\text{NO}_3^-$  に, 後者のバンドは free  $\text{NO}_3^-$  によるものと思われる。また, 温度が上昇すると 1496  $\text{cm}^{-1}$  に新たなバンドが現れた。

1350  $\text{cm}^{-1}$  バンドのピーク位置を温度に対してプロットした (Fig. 10)。温度上昇とともに 100°C と 275 ~ 300°C に屈折点が現れ, 硝酸イオン周りの構造に変化が起こることを示唆する。この傾向は, すでに述べた  $\nu_1$  および  $\nu_3$  バンドの特徴とよく一致している。

#### 水の O-D バンド

Fig. 11 には, HDO の  $\nu_1$  バンドのラマンスペクトルを示している。温度上昇とともに O-D 対称伸縮振動バンド ( $\nu_1$ ) は, 25°C で 2523  $\text{cm}^{-1}$  から 350°C で 2660  $\text{cm}^{-1}$  まで大きく高波数側へシフトした。Fig.

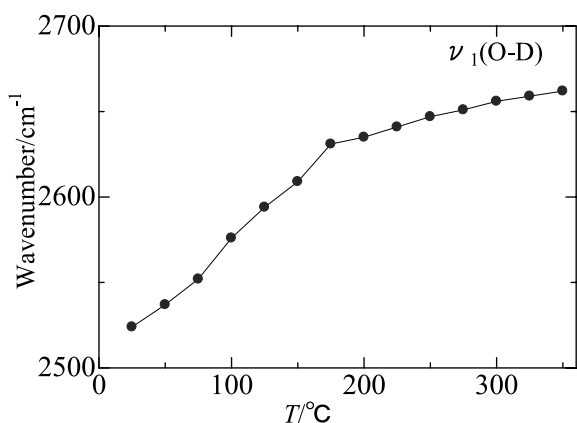


Fig. 12. Temperature dependence of the O-D band ( $\nu_1$ ) of the HDO in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at various temperature and 30 MPa

12には、ODバンドのピーク位置を温度に対してプロットした。200°C付近で屈折点が存在し、水分子周りの構造が変化することを示唆している。O-D $\nu_1$ バンドが高波数側へシフトすることは、温度上昇につれて水分子間の水素結合が弱くなるか、あるいは切断されて、孤立水分子の生成が促進されることを意味している。

#### 高温高压下の硝酸亜鉛水溶液の構造

硝酸イオンのN-O $\nu_1$ および $\nu_3$ バンド、また水のO-D $\nu_1$ バンドの温度変化を総括すると、室温から100°C付近までは硝酸イオンは水分子に囲まれている。すなわち、ほとんどの亜鉛イオンは水和イオンとして存在する。100°C付近から硝酸イオンと亜鉛イオンは直接イオン対を形成し始め、200°C付近までイオン対の生成が増加する。250~300°C付近で屈折点が見られることから、Zn<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン対の構造が変化することがわかる。このことは、100~250°Cでは、直接イオン対は[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>の八面体構造をとり、300°C以上では第一配位殻から水分子がとれて[Zn(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>の四面体構造へ変化することが考えられる。IrishらはZn-H<sub>2</sub>Oバンドのラマンスペクトルの温度変化から同様な構造変化を報告している<sup>[7]</sup>。しかしながら、ラマンスペクトルから得られる情報は振動エネルギー変化から推測される間接的な構造情報である。高温高压条件下における硝酸亜鉛水溶液のX線回折測定により詳細な構造を決定することが望まれる。

#### 3.2. X線回折

Fig. 13に室温における硝酸亜鉛水溶液の構造関数を示した。構造関数 $i(s)$ をフーリエ変換することにより得られた動径分布関数をFig. 14に示した。

動径分布関数には1.2 Å, 2.1 Å, 2.9 Å, 4.2 Å, 4.8 Å, 6~8 Åにピークが観測される。1.2 Åのピークには、硝酸イオンの分子内N-O距離(1.26 Å)と水分子内のO-H距離(0.98 Å)が寄与している。2.1 ÅのピークはEXAFSの結果[9]から亜鉛イオンと水和水分子との結合距離に対応する。一方、2.9 Åのピークは、これまでの純水のX線回折の研究結果から、バルク水の第一近接水分子間結合に帰属される。さらに、4.2 Åと4.8 Åのピークには四面体類似構造をしているバルク水の第2近傍にある水分子間相互作用

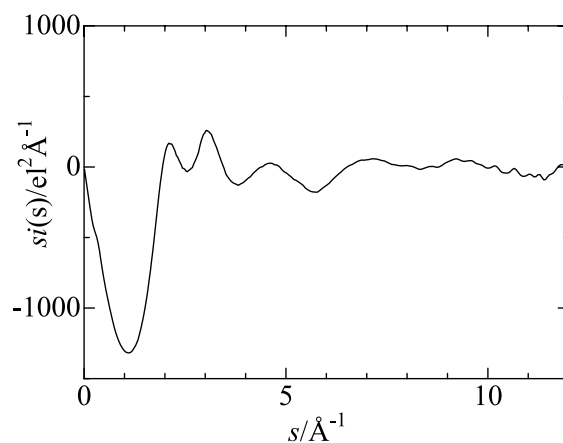


Fig. 13. The structure function of the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at 25°C and 0.1 MPa

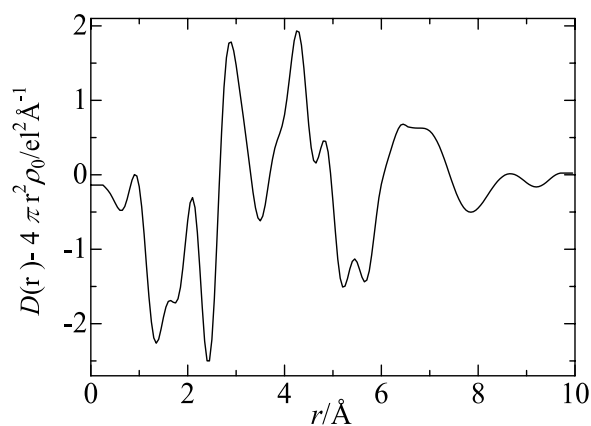


Fig. 14. The radial distribution function of the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution at 25°C at 0.1 MPa

用が寄与している。しかしながら、4.2 Åのピークの高さは純水で見られるピークに比較して大きい。これは、亜鉛イオンの周りの第2配位殻中の水分子との相互作用が寄与しているためと考えられる。6～8 Åのピークはバルク水の第3近傍の水分子間距離に対応している。

#### 4. 結 論

X線回折およびラマン散乱測定より、1 M 硝酸亜鉛水溶液では、室温では6配位八面体  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が生成していることが明らかになった。また、亜鉛イオンと第1水和殻の水分子間距離は2.10 Åであり、さらに4.2 Åに第2水和殻が形成されていることがわ

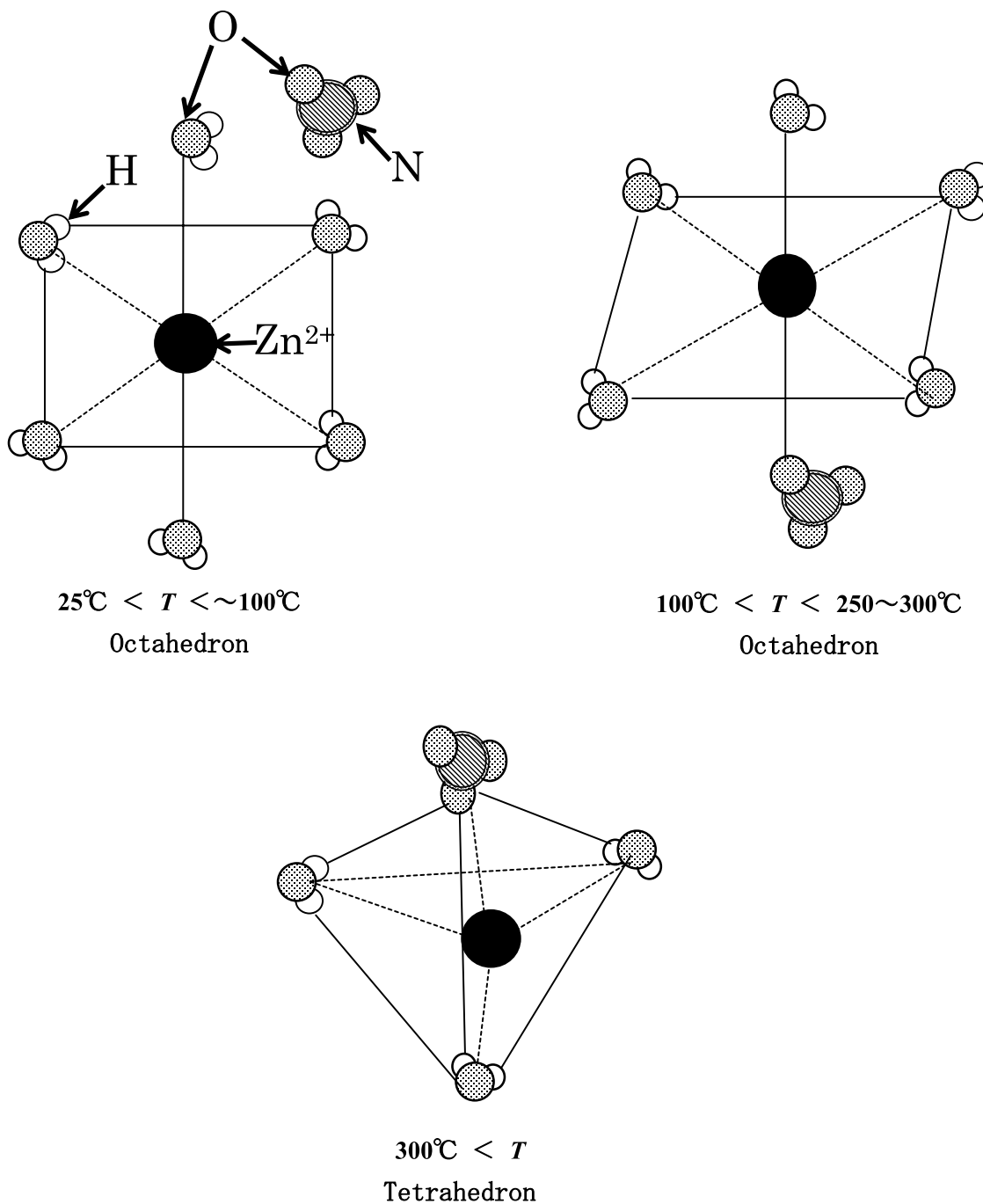


Fig. 15. Plausible structures of predominant zinc(II) ion species in the 1 molar aqueous zinc(II) nitrate solution over the temperature range of 25 ~ 300 °C



かった。ラマンスペクトルの温度変化から、100°C 付近で配位した  $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{NO}_3^-$  と置換して、 $\text{Zn}^{2+}-\text{NO}_3^-$  イオン対を含む八面体構造に変化し、300°C 付近では第一配位殻からさらに 3 個の水分子がとれて  $\text{Zn}^{2+}-\text{NO}_3^-$  結合した四面体に変化することが示唆された (Fig. 15)。しかしながら、これらの構造情報は振動スペクトル変化の基づく間接的な知見であり、今後 X 線回折法により高温高压条件下の硝酸亜鉛水溶液の直接構造解析が必要である。

## 謝 辞

本研究で、福岡大学理学部の仁部芳則准教授にラマン散乱測定への援助をしていただきましたことに感謝致します。

## 文 献

- [1] 齊藤正三郎, 超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス, 1996, 305-338 頁.
- [2] 碓屋隆雄, 超臨界流体反応法の基礎と展開, シーエムシー, 1998, 205-254 頁.
- [3] 荒井康彦, 超臨界流体のすべて, 株式会社テクノシステム, 2002, 9-12, 131-140 頁.
- [4] 佐古猛, 超臨界流体, アグネ承風社, 2001, 69-105, 108-118 頁.
- [5] 関東化学株式会社 ([http://www.kanto.co.jp/siyaku/pdf/sozai\\_02.pdf#search='金属酸化物微粒子'](http://www.kanto.co.jp/siyaku/pdf/sozai_02.pdf#search='金属酸化物微粒子'))
- [6] S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, J. Mater. Sci., **43**, 2393 (2008).
- [7] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, J. Phys. Chem. B, **102**, 3029 (1998).
- [8] D. E. Irish, T. Jarv, Applied Spectr., **37**, 1 (1983).
- [9] S. Ansell, G. W. Neilson, Biophys. Chem., **107**, 229 (2004).
- [10] J. Stangret, T. Gampe, J. Phy. Chem. A, **106**, 5393 (2002).
- [11] 庄野利之, 脇田久伸, “入門機器分析化学” 三共出版, 1988, 33-64 頁, 97-120 頁.
- [12] 伊原幹人, 山口敏男, 脇田久伸, 松本知之, X線分析の進歩, **25**, 1 (1994).

