

UDC 543.7 : 669.14 : 537.525.1 : 669.71 : 669.855 :
669.854 : 669.293 : 669.296

論 文

高周波誘導結合プラズマ-発光分光分析法による
鋼中 Al, Ce, La, Nb, Zr の定量*

遠藤 芳秀**・斉藤 啓二***・中原 悠紀***

Determination of Al, Ce, La, Nb and Zr in Steel by Using Optical
Emission Spectrometry with an Inductively Coupled Plasma

Yoshihide ENDO, Keiji SAITO, and Yuki NAKAHARA

Synopsis:

Inductively coupled high frequency plasma (ICP)-optical emission spectrometry was used for the determination of some elements in steels. The determined elements were Ce, La, Nb, Zr and Al, and the former four ones cannot be determined by the atomic absorption method.

The plasma was generated by the frequency of 27.120 MHz and the output power of 1 600 watt. An 1.7-meter Ebert mounting spectrometer was used. Steel samples were completely dissolved by suitable acids, and diluted to the 0.5 wt% in solution level. The acids and the iron present in the sample solution affected slightly the emission intensity of each measuring element, but these interference effects were prevented by adding to the reference solution of the same amounts of acids and iron as in the sample solution.

The determined values by this method closely agreed with the values by chemical analysis. The measuring time of this method for one sample solution was about 40 seconds. As the standard deviation in the micro amount region, 0.00017% for 0.002% Al sol, 0.00006% for 0.005% La, 0.00035% for 0.006% Ce, 0.00012% for 0.011% Nb and 0.00021% for 0.004% Zr were obtained.

1. 結 言

プラズマを用いる溶液発光分析法は多くの研究者により実用化の試みがなされている^{1)~6)}。この方法はプラズマにより著しい高温が得られるため、従来の溶液発光法、原子吸光法などと異なり炎中における化学干渉が少ないこと、熱難解離性化合物を生成しやすい元素も定量でき適用元素の数が多いこと、一般に高濃度まで検量線の直線域が広いことなどの利点の外に多元素同時定量ができるという特徴があるためである。

しかしながら初期のプラズマは試料溶液の炎部への導入に多くの問題点を残し、特に鉄鋼分析では僅かの応用例が報告^{7)~9)}されているに過ぎなく、実用化には程遠いものであった。この一つの理由としては、適用元素に制限があるものの操作の簡易性、微量元素の検出性、精度の良好性などから、原子吸光分析が適用範囲拡大の主流を占めてきたからである¹⁰⁾。

この間プラズマを用いる発光分析法は着実な進展をみ、FASSEL ら^{11)~16)}により開発された高周波誘導結合プ

ラズマ (Inductively Coupled High Frequency Plasma 以下 ICP と称す) はプラズマ分析法の画期的な発展をもたらした。この方法は特に試料溶液の炎中への導入に少なからぬ考慮が払われている。

ICP による鉄鋼分析への応用例は、BUTLER ら¹⁷⁾による Al, Cr, Cu, Mn, Ni が報告されている以外見当らない。著者らは ICP が既に述べたように耐火性化合物を作りやすい元素の定量に適していることに着眼し、原子吸光分析では適用困難な鉄鋼中の Ce, La, Nb, Zr, および微量域の感度に問題がある Al を対象とし、定量の可能性について実験した。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

島津製エバート型光電式分光器 (GEW-170) に ARL 製プラズマトーチを装着した。Fig. 1 に ICP-発光分光分析装置のブロックダイアグラムを示す。以下装置について概説する。

(1) 高周波発振装置は水晶により制御される基準周

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., Kurashiki 712)

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

波数の発生回路と電力増幅器, それにインピーダンスのマッチングのための同調回路からなっている. この装置には高周波電力を一定にする負帰還回路が設置されている. これは基準周波数発生回路の増幅器の遮蔽グリッド電圧を制御することにより, 電源電圧のふらつきによる変動を防ぐためのものである.

(2) プラズマトーチ本体①は三層の石英管から構成されている. 試料溶液はネブライザー②を用いて約 1 l/min の Ar ガスにより霧状にされる. ネブライザーはガラス製で, 約 3 ml/min の溶液が霧状にされ, ネブライザーチャンバー③を通つてトーチ中心部の細管に入る. トーチ内中間のカップ状の管には約 1.5 l/min の Ar ガスが流れ, このガスはプラズマの支持ガスとなる. 約 18 mm ϕ の外周部分の管には約 10 l/min の Ar ガスが流れ, これは石英管の冷却とプラズマを大気から遮断する. 二巻の銅コイル④には 1.5~2 kW, 27 MHz の高周波電力が印加される. 起動に際しては外部から刺激を与え, Ar ガスが導電性を得ると銅コイルが変圧器の一次巻線となり, 二次巻線をこの電離した Ar ガスが形成する. 誘起される電流により Ar ガスは熱せられ運転に必要な電離を継続する. これにより Ar ガスは 8000~9000 K まで熱せられたプラズマ⑤を連続的に作ることになる. 噴霧された溶液の移動速度とプラズマが 27 MHz でドーナツ状を形成する傾向があることとあいまって, 試料溶液はプラズマの中心部を通過する. 分

光器に導入される光はプラズマの先端に近い所のほぼ透明な部分が用いられる. この位置におけるプラズマは電離された Ar から発する連続光が消え, しかも大部分の元素が励起するに足る高い温度を持つ.

(3) プラズマからの励起光はポリクロメーターに導入, 分光されたのち検出器により電気信号に変換される. 測光装置により積分された信号は計算機により処理されて元素濃度に変換されタイプアウトされる.

2.2 試 薬

Al 標準溶液: 金属アルミニウム (99.99%) 0.500 g を HCl(1+1) 30 ml で煮沸しない程度に加熱溶解し, 冷却後水で正確に 1000 ml とする. この溶液を原液として使用時に水で 25 倍にうすめた. この溶液 1 ml は 20 μ g の Al を含む.

Ce 標準溶液: 酸化セリウム (試薬特級) 0.615 g を $H_2SO_4(1+1)$ 30 ml と $H_2O_2(30\%)$ 5 ml を加え加熱分解後硫酸白煙を発生させる. 放冷後水で塩類を溶解後水で正確に 1000 ml とする. この溶液を原液として使用時に 50 倍にうすめた. この溶液 1 ml は 10 μ g の Ce を含む.

La 標準溶液: 酸化ランタン (試薬特級) 0.587 g を HCl 10 ml で加熱溶解後 $H_2SO_4(1+1)$ 30 ml を加え, 加熱して硫酸白煙を発生させる. 放冷後水で塩類を溶解後水で正確に 1000 ml とする. この溶液を原液として使用時に 50 倍にうすめた. この溶液 1 ml は 10 μ g の La を含む.

Nb 標準溶液: 金属ニオブ (99.9%) 0.100 g を HF 10 ml および HNO_3 4~5 滴で分解し, $H_2SO_4(1+1)$ 5 ml を加えて加熱濃縮して硫酸白煙を発生させる. 放冷後酒石酸溶液 (20%) で 1000 ml とした. この溶液を原液として使用時に 10 倍にうすめた. この溶液 1 ml は 10 μ g の Nb を含む.

Zr 標準溶液: オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 0.889 g を $HClO_4$ 20 ml で加熱溶解後白煙を発生させる. 冷却後 $HNO_3(4+1)$ 100 ml を加えて 5 min 間煮沸の後冷却し, 水で正確に 500 ml とする. この溶液を原液として使用時に 50 倍にうすめた. この溶液 1 ml は 10 μ g の Zr を含む.

純鉄: 市販の鉄粉を用いた. 鉄粉中の Al の含有量は MIBK 分離-原子吸光分析法を用いて 0.0005% 以下であることを確認した. また全希土類元素はネオトリウム吸光光度法, Nb はスルホクロフェノール S 吸光光度法, Zr はアルセナゾⅢ吸光光度法によって定量し, 0.001% 以下であることを確認した.

その他の試薬はすべて試薬特級品を用いた.

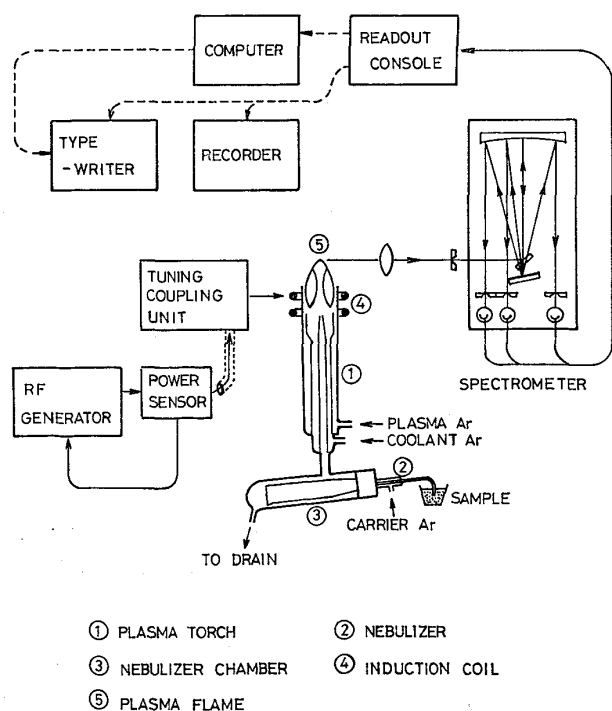


Fig. 1. Block diagram of plasma torch and spectrometer.

Table 1. Spectrometric instrumentation and operating conditions.

Spectrophotometer				
Mounting	Ebert type	1.7m		
Grating	Groove		1 200 l/ mm	
	Blaze wavelength		300 mm	
	Reciprocal linear dispersion		0.48 nm/ mm	
Slit	width		50-100 μ m	
	height		10 mm	
ICP				
	Frequency		27.120 MHz	
	Output power		1 600 watt	
	Ar gas flow rate		13 l/ min	
	Sample uptake		3 ml/ min	
Readout Console				
	Model RE-5			
	Integration time		20 sec	
Analytical line (nm)				
Al I	396.15	Nb II	319.49	
Ce II	413.76	Zr II	343.82	
La II	398.85			

3. 基礎条件の検討

3.1 測定条件

測定はすべて定積分法で行なった。この方法における分析所要時間はスペクトル線強度の積分に 20 s, 試料が変るごとの噴霧室の清掃に 20 s, 測光装置がデータの演算と測定値の記録に一元素あたり 2 s である。本法で用いた装置の諸元および測定条件を Table 1 に示す。エバート形式の分光器を用いたのは測定にあたっての Signal/Noise が優れ広い測定波長領域を持っているため、これらの条件を満足すれば他のポリクロメーターを用いてもさしつかえない。

(1) Ar 流量

正常なプラズマフレームを得るには Ar 流量が重要なファクターとなる。予備的な実験により Ar 流量は冷却 Ar : 10.5 l/ min, プラズマ Ar : 1.5 l/ min, キャリア Ar : 1.0 l/ min で満足できる形状のプラズマフレームを得た。キャリア Ar 1.0 l/ min で試料溶液のネブライザーへの試料溶液供給量は 3 ml/ min であった。

(2) 分析線

分析に用いたスペクトル線は中性線およびイオン線から強度の強いものを選び、共存元素の干渉のできるだけ少ない線を選んだ。すなわち, Nb の分析線としては Nb I 405.89, Nb II 309.42, Nb II 319.50nm の 3 本

が適当な強度を持つ。このうち Nb I 405.89nm は鉄鋼中に共存する Mn の強い干渉 (Mn 405.89nm の分光干渉) を受けるので使用できず, また Nb II 309.42nm はマトリックスの Fe の干渉がある。その結果, 強度においては前 2 者より劣るが, マトリックスおよび共存元素の干渉が少ない Nb II 319.50nm を使用した。他の元素についても Nb と同様の選択を行ない, Al I 396.15, Ce II 413.76, La II 398.85, Zr II 343.82nm を分析線とした。

(3) プラズマフレーム中の測定位置

プラズマフレーム中の励起元素の濃度は位置によって非常に異なることはよく知られている。また測定元素によってフレーム中の励起元素の分布が異なることは BOUMANS¹⁸⁾ の報告に見られるが, 今回の実験ではそれぞれの元素についての最適位置は求めず, 対象とした元素の中では最も分析頻度の高い Al を代表として位置を定めた。Fig. 2 にフレームの高さ位置による感度変化を示す。測定はスリットを固定してトーチを動かして行ない, 誘導コイルの先端よりスリットの中心までの距離を高さとした。測定溶液は Fe 0.5%, HCl (1+9) の濃度で Al 0 μ g/ ml と Al 10 μ g/ ml の溶液を用いた。フレームの下部では発光に占めるバックグラウンドの割合が大きい。Al の測定感度の最もよい位置は 15 mm 前後であつたが, 今回の実験では感度を若干犠牲にしてバックグラウンドの低い 20 mm の位置とした。

3.2 酸の干渉

鉄鋼試料の分解に用いられる鉱酸のうち各元素の定量に用いるものについて調べた。すなわち Al 5 μ g/ ml および Ce, La 2 μ g/ ml に対しては HCl, HNO₃, HClO₄

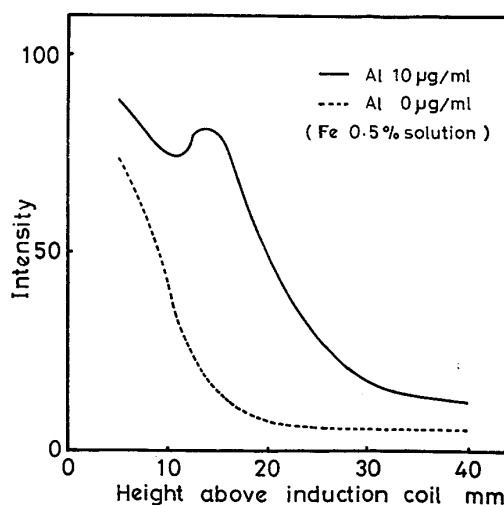


Fig. 2. Al emission intensity as function of height above induction coil.

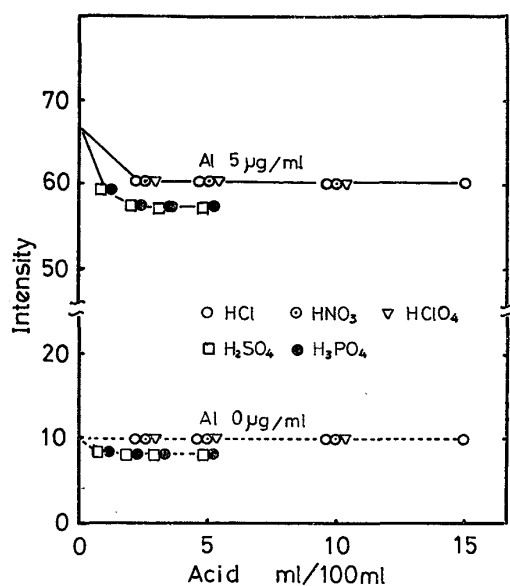


Fig. 3. Effects of acids on Al emission intensity.

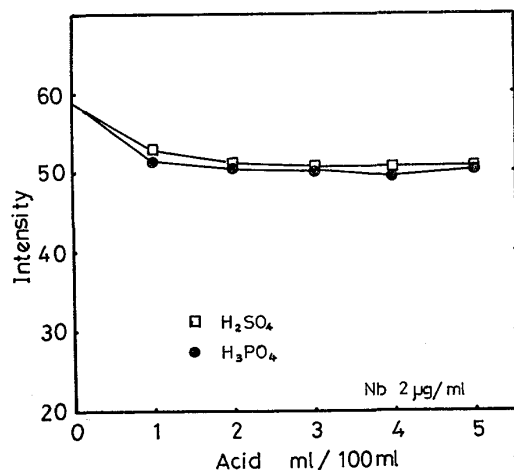
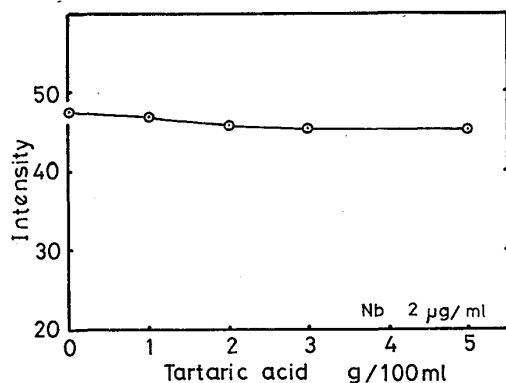
Fig. 4. Effects of H_2SO_4 and H_3PO_4 on Nb emission intensity.

Fig. 5. Effect of tartaric acid on Nb emission intensity.

H_2SO_4 , Nb $2\mu\text{g/ml}$ に対して H_2SO_4 , H_3PO_4 , Zr $2\mu\text{g/ml}$ に対しては HNO_3 , HClO_4 を対象とした。また

Nb に対しては加水分解を防ぐために加える酒石酸も対象とした。測定の結果, 5 元素に対する各酸の干渉はほぼ一様で, 酸濃度が $1\sim 2\text{ ml}/100\text{ ml}$ で強度を低下させ, 酸濃度が少し濃くなつてもその干渉の程度は変化しなかつた。Fig. 3 に Al, Fig. 4 に Nb に対する各酸の干渉を示す。このような干渉の形態は鈴木が報告⁷⁾⁸⁾している 2450 MHz 高周波プラズマによる測定結果とよく似ている。実際試料の定量に当つては試料溶液と標準混合溶液中の酸濃度はほぼ一致させる必要があるが, わずかばかりの変化は定量値に誤差を与えない。Nb に対する酒石酸は Fig. 5 に示すように $2\text{ g}/100\text{ ml}$ 以上で若干負の干渉を示した。

3.3 Fe の干渉

Fe 濃度を $0\sim 10\text{ mg/ml}$ に変化させ, Al $5\mu\text{g/ml}$, La, Ce, Nb, Zr はそれぞれ $2\mu\text{g/ml}$ の濃度とし, 酸濃度を Al は $\text{HCl}(1+9)$, La および Ce は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$, Nb は $\text{H}_2\text{SO}_4(1+9)$ ・酒石酸 3% , Zr は $\text{HNO}_3(1+4)$ の溶液として測定に供した。結果を Fig. 6 に示す。Al は $5\mu\text{g/ml}$ 溶液では見掛け上ほとんど Fe の干渉はないが, Fe の増加とともにバックグラウンドが若干上昇する。Ce, Zr は Fe の増加とともに強度が漸増し, その差はバックグラウンドの上昇とほぼ一致する。La では Fe のバックグラウンドの増加はほとんど認められず, Fe 2.5 mg/ml 以上で負の干渉を受けた。Nb は Fe の増加とともに強度が漸増するが, Fe 5 mg/ml 以上では Fe のバックグラウンドの増加が大きく, これを差し引けば負の干渉と言える。実際試料の定量で

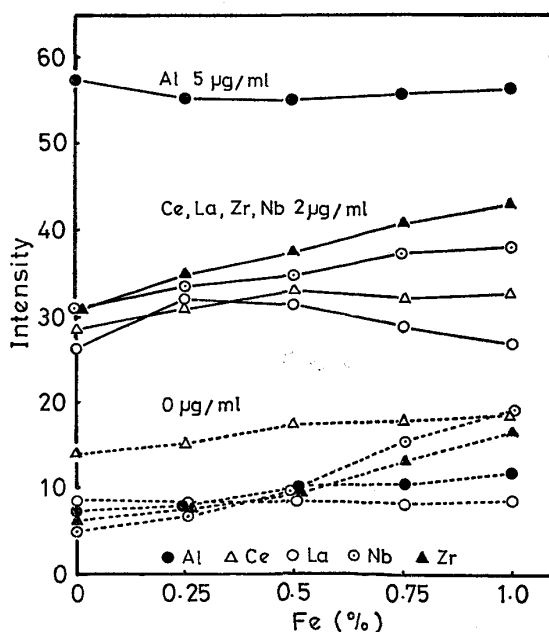


Fig. 6. Effect of Fe on Al, Ce, La, Nb and Zr emission intensity.

は標準混合溶液と試料中の Fe 量を近似させる必要がある。試料中の Fe 濃度を 1% (Fe 10mg/ml) とした場合、噴霧器先端のつまりのためと考えられるドリフトがまれに見られた。このため実際試料の定量に当っては、試料溶液濃度は安全をみて 0.5% とすることとした。

4. 実際試料の定量

4.1 Al (酸可溶性アルミニウム)

試料 0.5 g を 200 ml ビーカーにはかりとり、HCl (1+1) 10 ml および HNO₃ 2~3 ml を加え、加熱して試料を分解した後 1~2 min 間煮沸して NO₂ を追い出す。冷却後ろ紙 (5 種 B) でろ過し、ろ液は 100 ml メスフラスコに受ける。ビーカーおよびろ紙を温 HCl (2+100) で洗浄し、HCl (2+100) で正確に標線までうすめ、よく混合した後測定し、検量線に挿入して Al 含有率を求めた。検量線は Al 不含の純鉄 0.5 g を数個のビーカーにはかりとり、試料と同様に分解した後 100 ml メスフラスコに入れ、Al 標準溶液 (20 μg/ml) を 0~25 ml 段階的に加え、HCl (2+100) で標線までうすめる。これを測定して溶液濃度と強度との関係線を作成し検量線とした。

定量結果を Table 2 に示す。

Table 2. Analytical results of acid soluble Al.

(%)			
Sample		Standard value	Found
JSS 168-2	C-steel	0.047*	0.048 0.048
JSS 172-2	C-steel	0.014*	0.014 0.013
NBS 65d	C-steel	0.050*	0.051 0.052
KSS** 114	Low alloy steel	0.007	0.008 0.008
KSS 37	C-steel	0.036	0.037 0.036
KSS 24	C-steel	0.002	0.001 ₆ 0.001 ₈

* Determined by atomic adsorption method.

** Kawasaki Steel Standards.

Table 3. Analytical results of Ce and La.

(%)			
Sample*	Neo-Thorin method (Total rare earth)	Proposed method	
		Ce found	La found
C-steel	0.014	0.006 0.007	0.004 0.004
C-steel	0.037	0.018 0.019	0.009 0.008
C-steel	0.044	0.021 0.020	0.015 0.015

* Mish-metal consists of 50% Ce, 30% La and 20% Nb.

4.2 Ce, La

試料 0.5 g を 200 ml ビーカーにはかりとり、H₂SO₄ (1+4) 20 ml および 硝酸 2~3 ml を加え、加熱して試料を完全に分解した後 1~2 min 間煮沸して NO₂ を追い出す。冷却後ろ紙 (5 種 A) でろ過し、ろ液は 100 ml メスフラスコに受ける。ビーカーおよびろ紙を温 H₂SO₄ (1+100) で洗浄し、H₂SO₄ (1+100) で正確に標線までうすめ、よく混合して測定に供した。検量線溶液は Ce, La 不含の純鉄 0.5 g を数個のビーカーにはかりとり、試料と同様に分解した後 100 ml メスフラスコに入れ、Ce 標準溶液 (10 μg/ml) を 0~20 ml, La 標準溶液 (10 μg/ml) を 0~10 ml 添加し、H₂SO₄ (1+100) で標線までうすめた。定量結果を Table 3 に示す。

4.3 Nb

試料 0.5 g を 200 ml ビーカーにはかりとり、王水 20 ml を加え、加熱して試料を分解した後混酸 (H₂SO₄ 2+H₃PO₄ 1+H₂O 7) 10 ml を加え、加熱濃縮して硫酸白煙を発生させる。冷却後酒石酸溶液 (20%) 15 ml および HCl 15 ml を加えて塩類を溶解後 100 ml メスフラスコに移し、水で正確に標線までうすめて測定に供した。検量線溶液は Nb 不含の純鉄 0.5 g を混酸 10 ml および H₂O₂ 1~2 ml で分解後、酒石酸 15 ml および HCl

Table 4. Analytical results of Nb. (%)

Sample			Standard value	Found
KSS 35	C-steel		0.016	0.016 0.017
JSS 157-1	C-steel		0.044	0.044 0.044
JSS 172-2	C-steel		0.053	0.054 0.054
JSS 173-2	C-steel		0.031	0.022 0.032
JSS 174-2	C-steel		0.020	0.021 0.021
JSS 175-2	C-steel		0.011	0.011 0.011

Table 5. Analytical results of Zr. (%)

Sample		Standard value	Found
KSS 35		0.004	0.005 0.004
JSS 172-2		0.010	0.009 0.009
JSS 173-2		0.017	0.017 0.017
JSS 174-2		0.028	0.028 0.027
JSS 175-2		0.048	0.047 0.048

15 ml を加えたのち Nb 標準溶液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) を 0~25 ml 添加して水で標線までうすめた. 定量結果を Table 4 に示す.

4.4 Zr

試料 0.5 g を 200 ml テフロンビーカー にはかりとり, 王水 20 ml, HF 5 ml および HClO_4 10 ml を加え, 加熱分解後濃縮して濃厚な白煙を発生させる. 冷却後温水 5 ml で塩類を溶解後 HNO_3 (4+1) 25 ml を加えた後 100 ml メスフラスコに移し, 水で正確に標線までうすめて測定に供した. 検量線溶液は Zr 不含の純鉄 0.5 g を HClO_4 5 ml および HNO_3 (4+1) 25 ml で分解後 Zr 標準溶液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) を 0~25 ml 加え, 水で標線までうすめた. 定量結果を Table 5 に示す.

4.5 測定精度と検出下限

Al(sol), Nb, Zr については Table 2, 4, 5 に示したように精度, 正確さのいずれも満足できる結果を得た. Ce, La については正確さの面で確認できなかったが, 精度的には一応評価できる値を得た. Table 6 に 5 元素の測定精度を示す. 測定データは標準鋼の 0.5% 溶液を用いて連続測定を行なったものである. 検出下限を含有率の最も低い試料溶液の 3σ によって求めると, Al: 0.0005%, La: 0.0002%, Ce: 0.001%, Nb: 0.0004%, Zr: 0.0006% であった.

5. 考 察

5.1 干渉について

LARSON ら¹⁹⁾²⁰⁾は Ca, Cr, Cd について, 最適な測定条件 (ICP の周波数および出力, キャリアガス流量,

プラズマフレームの測定位置など) のもとでは酸あるいは共存元素の化学的干渉が非常に小さいことを報告し, これは原子吸光法あるいは従来のプラズマ-発光分析法より有利な点の 1 つとしている. しかしながら, 今回の実験結果では Fig. 3~7 に示したように酸や Fe の干渉を受けた. これらの干渉は測定条件をさらに吟味することにより低減できると思われるが, 測定元素のそれぞれについて条件を変えることは装置の性質上測定操作が煩雑になり, 多元素同時定量という観点から測定条件を一定にすればある程度の干渉は避けられない.

さらに共存元素の干渉としては分光干渉が極めて重要である. この干渉は発光分光分析の使用経験や波長表により若干の知識は得られるが, 究極的には 1 元素ずつ混合溶液を作成して確かめる以外に方法はない. Fig. 6 で示した Fe のバックグラウンドは試料溶液と標準混合溶液中の Fe 濃度が異なる場合に誤差を与える. また試料の空試験と標準混合溶液に使用する鉄は目的元素を含まないものが要求される. 今回対象とした元素は一般に純鉄と呼ばれるものの中にはほとんど含まれないが, Ni, Cu, Co などは微量含まれるので, これらの微量分析の場合は誤差の原因となる. 誤差を避けるためには定量元素の含有率がはつきりしている鉄か, あるいは目的元素を除去した精製鉄を用いる必要がある.

5.2 試料の分解について

本報で用いた分解法はそれぞれの元素について化学分析法に採用されている方法を選んだが, 同時定量の場合はすべての定量元素を満足する分解法でなければならない. 具体的には分析頻度に応じて定量しようとする元素

Table 6. Results of repeatability measurements ($n=10$).

Elements	Content (%)	σ (%)	C.V (%)
Al	0.050	0.00015	0.29
	0.036	0.00023	0.64
	0.002	0.00017	8.50
La	0.015	0.00011	0.73
	0.008	0.00004	0.44
	0.005	0.00006	1.20
Ce	0.020	0.00022	1.03
	0.018	0.00030	1.66
	0.006	0.00035	5.80
Nb	0.053	0.00026	0.49
	0.031	0.00017	0.55
	0.011	0.00012	1.09
Zr	0.048	0.00011	0.23
	0.028	0.00026	0.93
	0.004	0.00021	5.15

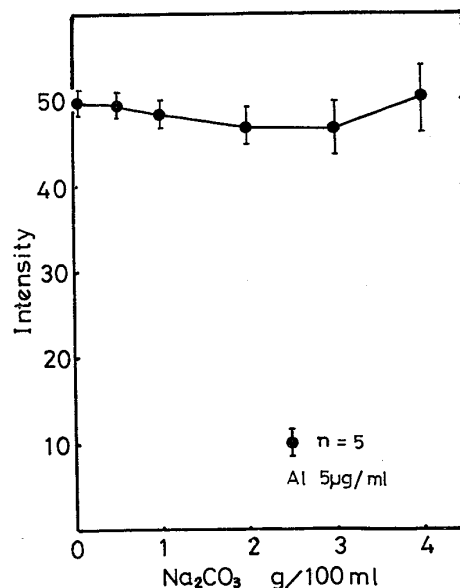


Fig. 7. Effect of Na_2CO_3 on Al emission intensity.

を数グループに分けて、それぞれに適した分解法を設定するとよい。これらは原子吸光分析法の連けい定量での方法²¹⁾が有効である。

酸分解では目的元素の溶解が不十分な場合にはアルカリ融解が必要である。Fig. 7 に Al に対する炭酸ナトリウムの干渉を示す。アルカリ塩が濃くなると試料溶液の供給量変動しやすく、またプラズマトーチ部に塩が析出することがあり、精度悪化の原因となりやすい。この点はネブライザー関係の改良が望まれる。

6. 結 言

ICP の鉄鋼分析への応用の可能性について実験した。対象とした元素は Al, Ce, La, Nb, Zr で各元素単独に行なつた。

(1) 原子吸光法で定量困難か、微量域定量に問題のある上述の元素は ICP を用いることにより容易に定量できる。検出下限 (3σ) は Al : 0.0005%, La : 0.0002%, Ce : 0.001%, Nb : 0.0004%, Zr : 0.0006% であつた。測定時間は約 40 s である。

(2) 溶解酸およびマトリックスである鉄の干渉は少なくとも Al を対象とした場合には原子吸光法と比較して少ない。

(3) 塩の増大 (例えば残さを融解したとき) に伴い精度が低下する傾向がある。

(4) 本実験は各元素ごとに定量条件を設定したが、同時定量を目的としたときは試料分解法の共通性が必要となる。

本研究は島津製作所内で行なつたものである。この間装置の借用ならびに調整を願つた同所関係者各位、特に実験に当つて有益な助言と協力を頂いた科学計測第三工場第一技術課の小野準一課長、今井覚、相原亘、大森良久各主任に感謝の意を呈します。

文 献

- 1) 後藤秀弘, 厚谷郁夫, 鈴木光泰: 分析化学, 16 (1967), p. 735
- 2) S. GREENFIELD, H. McD. McGEACHIN, and P. B. SMITH: *Talanta*, 22(1975), p. 1
- 3) S. GREENFIELD, H. McD. McGEACHIN, and P. B. SMITH: *Talanta*, 22(1975), p. 552
- 4) S. GREENFIELD, H. McD. McGEACHIN, and P. B. SMITH: *Talanta*, 23(1976), p. 1
- 5) 河口広司: ぶんせき, (1975)(9), p. 612
- 6) 河口広司: 学振19委-9985(環境-149), (1977)
- 7) 鈴木光泰: 分析化学, 17(1968), p. 1529
- 8) 鈴木光泰: 分析化学, 18 (1969), p. 176
- 9) R. NAKASHIMA, S. SASAKI, and S. SHIBATA: *Anal. Acta*, 70(1974), p. 265
- 10) 遠藤芳秀, 中原悠紀: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1787
- 11) R. H. WENDT and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, 37(1965), p. 920
- 12) V. A. FASSEL and G. W. DICKINSON: *Anal. Chem.*, 40(1968), p. 247
- 13) G. W. DICKINSON and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, 41(1969), p. 1021
- 14) R. H. SCOTT, V. A. FASSEL, R. N. KNISELEY, and D. E. NIXON: *Anal. Chem.*, 46(1974), p. 75
- 15) V. A. FASSEL and R. N. KNISELEY: *Anal. Chem.*, 46(1974), p. 1155 A
- 16) V. A. FASSEL and R. N. KNISELEY: *Anal. Chem.*, 46(1974), p. 110 A
- 17) C. C. BUTLER, R. N. KNISELEY, and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, 47(1975), p. 825
- 18) P. W. J. M. BOUMANS and F. J. DEBOER: *Spectrochim. Acta*, 27B(1972), p. 391
- 19) G. F. LARSON, V. A. FASSEL, R. H. SCOTT, and R. N. KNISELEY: *Anal. Chem.*, 47(1975), p. 238
- 20) G. F. LARSON, V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, 48 (1976), p. 1161
- 21) たとえば, 日本鉄鋼協会編: 特別報告書 No. 20, 鉄鋼及び原材料の原子吸光分析法 (1975), p. 127