

© 1991 ISIJ

論 文

黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素の定量

小林 剛*・井出 邦和*・大河内春乃*²
安彦 兼次*³・木村 宏*⁴Determination of Trace Elements in Iron and Steels by Graphite
Furnace Atomic Absorption SpectrometryTakeshi KOBAYASHI, Kunikazu IDE, Haruno OKOCHI,
Kenji ABIKO and Hiroshi KIMURA

Synopsis :

An analytical method has been established for the determination of trace amounts of bismuth, cadmium, cobalt, copper, indium, manganese, nickel, lead and thallium in iron and steels by graphite furnace AAS. The iron and steels were dissolved in nitric acid. After the solution (20 μ l) was pipetted into a L'vov platform furnace, it was ashed and then atomized by using argon as a purge gas, and atomic absorption of each analyte was measured. The effect of diverse elements was suppressed by the use of peak area measurement. Synthetic calibration solutions were prepared by adding each analyte standard solution to iron matrix solutions. For bismuth, cadmium, cobalt, copper, indium, manganese, nickel, lead and thallium, limit of detection (3σ of blank values) were 0.15 ppm, 0.004 ppm, 0.05 ppm, 0.07 ppm, 0.1 ppm, 0.04 ppm, 0.08 ppm, 0.1 ppm and 0.12 ppm, respectively, when one gram of the specimen was used.

Key words : graphite furnace AAS; iron and steels; determination of Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb and Tl; trace analysis.

1. 緒 言

近年、高純度鋼の研究並びにそれらの溶製技術の開発研究が活発に推進され、高純度鋼に関する研究部会が活動した¹⁾。これらの研究開発に関連して、微量分析における定量下限及び分析精度の向上が強く要望されている。そこで黒鉛炉原子吸光法による鋼中微量成分定量法の確立を目的として研究を行った。

黒鉛炉原子吸光法は、原子蒸気が限られた狭い場所で生成されるため高い感度を得られる。著者らは L'vov プラットフォーム²⁾を使用し、熱的に優位な STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) 法³⁾を利用する黒鉛炉原子吸光法による一連の研究を行っているが、共存元素の干渉抑制、分析精度、同一黒鉛炉の多数回測定等に優れた結果を得ている⁴⁾⁵⁾。そこで本法の適用を検討した。本研究では、誤差因子としての汚染を避けるという観点から分離を行わず、同一試料溶液からの

多元素直接定量法を試みた。この場合、多量の共存元素が存在し、その影響が考えられる。したがって、共存元素に起因する干渉の抑制法と高効率原子化法及び各種酸の影響を検討した。更にバックグラウンド (BG) 補正に関し、交流磁場を用いるゼーマン法と連続光を用いる方法を比較するため、同一分光器による測定を試みた。その他、測定条件等を詳細に検討した。その結果、干渉を除去あるいは抑制し、鉄及び鋼中の微量 Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb 及び Tl の高精度で迅速な定量法を確立した。

2. 実 験

2.1 装置

原子吸光分析装置は Perkin-Elmer 社製 Z5100 型原子吸光光度計と、ゼーマン (交流磁石) BG 補正専用と連続光 (光源は 190~300 nm は D₂ 放電ランプ、300~900 nm は W ランプ) を用いる BG 補正専用の 2 台の

平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

*³ 東北大学金属材料研究所 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University)

*⁴ 東北大学金属材料研究所 (現: 神奈川大学) 工博 (Institute for Materials Research, Tohoku University, Now Kanagawa University)

Table 1. Operating parameters^{a)} of atomic absorption measurement.

Element		Bi	Cd	Co	Cu	In	Mn	Ni	Pb	Tl
HCL ^{b)} currents (mA)		10	10	15	15	8	10	15	8	10
Wavelength (nm)		223.0	228.8	240.7	324.8	325.6	279.5	232.0	283.3	276.8
Spectral band-width (nm)		0.2	0.7	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.7
Integration time (s)		5	8	10	10	5	7	10	5	5
Drying	Temperature : 130°C	Ramp time : 20s		Hold time : 20s		Internal gas : Ar 5 ml/s				
Ashing	Temperature (°C)	500	300	600	600	500 ^{c)}	500	600	500	400
	Ramp time (s)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Hold time (s)	10	10	10	10	30	10	10	10	10
	Internal gas (ml/s)	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5	H ₂ , 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5
Atomizing	Temperature (°C)	2 000	900	2 500	2 500	2 000	2 000	2 500	1 800	1 200
	Ramp time (s)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Hold time (s)	5	8	10	10	5	6	10	5	5
	Internal gas (ml/s)	Ar, 0	Ar, 0	Ar, 0.5	Ar, 0.5	Ar, 0	Ar, 0	Ar, 0.5	Ar, 0	Ar, 0
Cleaning	Temperature : 2 500°C	Ramp time : 1s		Hold time : 5s		Internal gas : Ar 5 ml/s				

^{a)} Graphite furnace : pyrocoated tube-platform

^{b)} HCL : hollow cathode lamp

^{c)} Ashing-2; Temperature : 500°C Ramp time : 1s Hold time : 14s Internal gas : Ar 5 ml/s

HGA-600 型黒鉛炉原子化装置を用いた。これらの黒鉛炉にはおののに AS-60 型オートサンプラーを取り付けた。光源はいずれの元素も中空陰極管を用いた。黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管または同管に L'vov プラットフォームを取り付けて用いた。

2.2 試薬

Cd 標準溶液 1 mg/ml は高純度金属 Cd (Johnson Matthey Chemicals 社製, 以下 JMC と略記) 1.000 g を少量の塩酸を用いて加熱分解し, 冷却後 1% (v/v) 塩酸で 1 l とした。Tl 標準溶液 1 mg/ml は硝酸タリウム (TlNO₃) 1.303 g を蒸留水で溶解し, 1 l とした。In 標準溶液は既報⁴⁾と同様に調製した。Bi, Co, Cu, Mn, Ni 及び Pb は, JIS G 1257「鉄及び鋼の原子吸光分析方法」⁶⁾に準じて調製した。使用時にこの原液を水で希釈して用いた。使用した高純度金属は, 東北大学金属材料研究所において電解鉄を純化した高純度鉄 (残留抵抗比 RRR_H は 1 400), JMC の Ni 及び Cr を用いた。酸類はすべて原子吸光分析用を使用した。パージガスには超高純度 Ar (99.999%) と H₂ (99.5%) を使用した。

2.3 実験操作

高純度鉄 1.0 g をビーカー (300 ml) にはかり取り, 硝酸を用いて熱板上で加熱分解し, 冷却後, 分析元素の標準溶液を一定量添加してメスフラスコに移し入れ 100 ml 定容とした。この溶液 20 µl をオートサンプラーで黒鉛炉内に注入し, Table 1 に示す条件で吸光度を測定した。吸光度はピーク面積値とピーク高さ値を同時測定し, 同一溶液を 4 回測定してその平均値を用いた。本法による灰化ステップから原子化ステップへの昇温時間 (ランプ時間) : 0 s は Maximum power mode で昇温し, その昇温速度は約 2 000°C /s である。また, 以降の実験に用いた溶液の調製後の濃度は特に表示しない場合,

Cd は 0.001 µg/ml, その他の元素は 0.05 µg/ml とした。Fe 濃度は 10 mg/ml, 硝酸は約 1.5 M で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 灰化条件の検討

検討に用いた溶液は, 2.3 で示したように調製した。L'vov プラットフォームを取り付けた黒鉛炉内に溶液を注入し, Table 1 に示した条件で測定し, 灰化温度を変化させたときの, 吸光度との関係線 (灰化温度曲線) を作成した。一例として Fig. 1 に Cd の灰化温度曲線を示す。黒鉛炉は使用回数の増加に伴い黒鉛が酸化等の消耗により劣化し, 抵抗値に変化が生じ, 初期設定温度が高温側に移動する⁷⁾。したがって, 一定の吸光度を安定して得らる灰化温度域が必要となる。これらを考慮して, Cd の最適灰化温度は 300°C であった。同様にして各元素の最適灰化条件を Table 1 のように定めた。しかし,

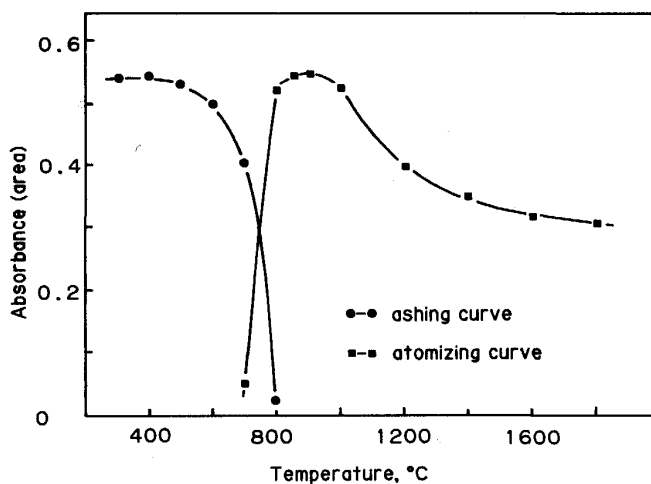


Fig. 1. The effect of ashing and atomizing temperatures on the absorbance of cadmium.

In の場合 Fig. 2 に示すようにパージガスに Ar を用いると低い吸光度を示す。これは、In が比較的高温でも安定な InO を生成して Ar 雰囲気中では熱分解しないことと、この温度では使用したパイロリティック黒鉛での C または CO による還元が弱いため分子状で蒸発揮散したものと考えられる。このことを確認するため、分子吸収の測定を試みた。測定は既報⁴⁾に準じて行った。InO の分子吸収は感度が悪いので Fe の硝酸溶液に

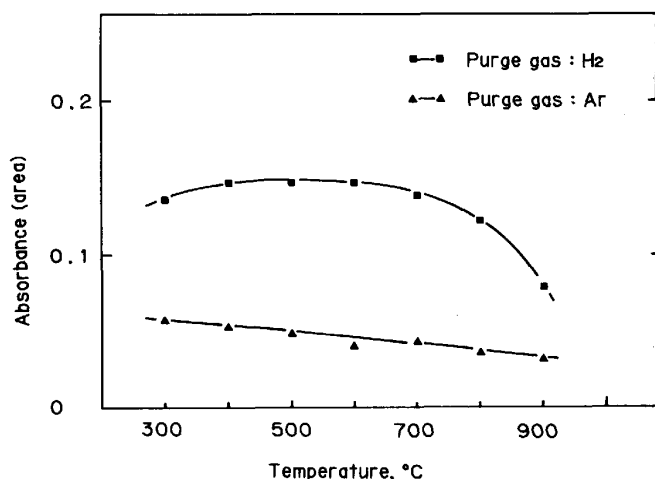


Fig. 2. The effect of ashing temperatures on the absorbance of indium in the iron solution.

Table 2. Operating parameters of molecular absorption measurement.

Light source Spectral band-width Measurement Integration time		Deuterium arc lamp 0.7 nm Peak-area 3s	
Step	Temperature (°C)	Ramp time (s)	Hold time (s)
Drying	130	20	20
Ashing	500	20	10
Atomizing ^{a)}	2 000	0	3
Cleaning	2 500	1	5

^{a)} Purge gas stop

In を添加し、In 濃度を 80 µg/ml に調製した。分子吸収の測定は Table 2 に示す条件で 190~280 nm の範囲で行った。その結果は Fig. 3 に示したように、203 及び 275 nm 付近に InO の分子吸収を確認した。この結果は、DITTRICH⁸⁾ の報告した InO の吸収と一致した。このことは InO の一部は 2 000°C の高温でも解離しないことを示唆している。そこで灰化時のみパージガスに還元力の強い H₂ を使用することを検討した。その結果 Fig. 2 に示すように 400~700°C において一定した高い吸光度が得られた。この条件によれば InO の分子吸収も完全に消失していた。これらのことは安定な InO でも H₂ 還元によって灰化が十分に行われたものと考察された。

以上の結果から In の最適灰化条件はパージガスに H₂ を用いて灰化温度 500°C ランプ時間 20 s、保持時間 30 s と定めた。なお、H₂ を含む状態で原子化すると、黒鉛炉の消耗が激しいため、Ar ガスによる残存 H₂ の除去ステップを設けた。

3.2 原子化条件の検討

原子化条件の検討による 3.1 で用いた溶液を使用し、3.1 と同様に原子化温度を変化させ、吸光度との関係係数（原子化温度曲線）を求めた。Fig. 1 に Cd の原子化温度曲線を示す。Cd の原子吸光シグナルは 700°C 付近から出現し、800~1 000°C の範囲で一定した高い吸光度となり、それ以上の温度では徐々に吸光度が低下する。この結果から、Cd の最適原子化温度は 900°C と定めた。同様に求められた各元素の最適原子化温度を Table 1 に示した。また、原子化終了後の残存成分の除去は 2 500°C で 5 s 行った。

更に、L'vov プラットフォームの効果を確認するために黒鉛炉内の L'vov プラットフォーム上から原子化した場合と黒鉛管壁から原子化した場合での Fe 溶液中の Pb の原子吸光-時間プロファイルを測定した。結果を Fig. 4 に示す。500°C で灰化後、原子化ステップの開

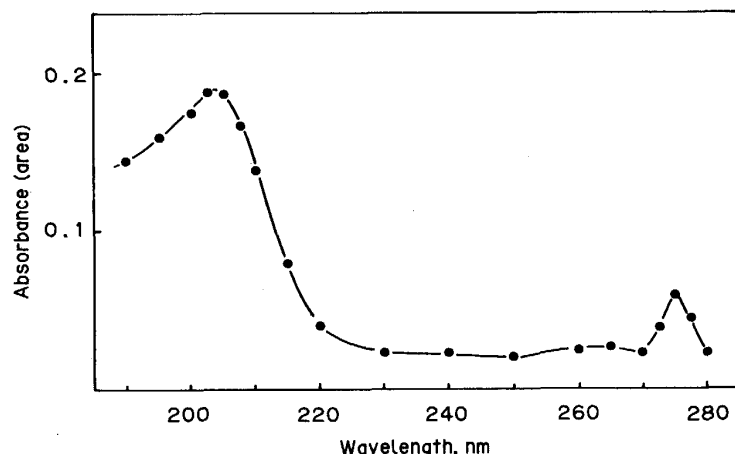
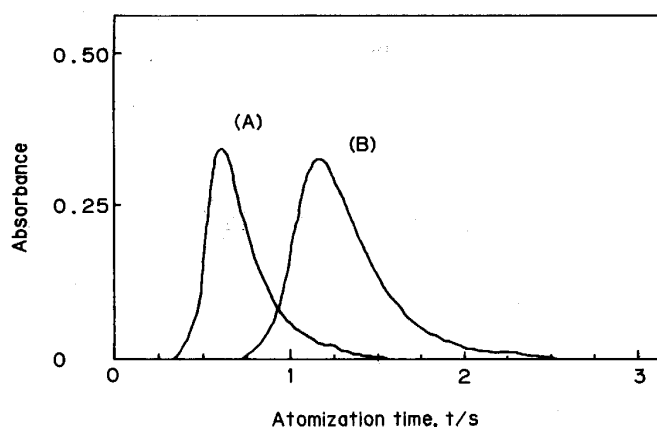


Fig. 3. Molecular spectrum at 190~280 nm region for indium oxide.



(A) From wall of pyrolytically coated graphite tube
(B) From platform

Fig. 4. Atomic absorption-time profiles for lead in iron solution.

始から原子吸光のピーク出現時間は黒鉛管壁からは 0.32 s, L'vov プラットフォーム上から 0.74 s であった。使用した装置の性能（原子化時の黒鉛管の昇温速度は約 2000°C/s）とピーク出現時間から一定温度で昇温すると仮定してピーク出現時の温度を算出すると、黒鉛管壁から原子化した時の管壁温度は約 1140°C で、管壁及び炉内のガス温度はまだ昇温段階である。一方、L'vov プラットフォーム上から原子化の場合、ピーク出現時の管壁温度は 1980°C となり、管壁及びガス温度は既に設定温度の 1800°C に達しており、一定温度になっていると考えられる。したがって L'vov プラットフォーム上から原子化を行うことで、原子化時の温度は高温で、かつ恒温状態でありガス膨張による目的元素の系外への揮散を最小限に止め、安定した高効率な原子化が達成できたと推察された。

3.3 試料液性の検討

本法による試料分解法は適用鋼種が高純度鉄、低合金鋼や炭素鋼であれば硝酸による分解法が望ましい。しかし、ステンレス鋼等は硝酸のみでは分解しない。したがって王水系またはそれ以外の酸を用いる必要がある。その場合、塩化物イオンやふっ化物イオン等のハロゲン化物による干渉が予想される。そこで各元素の吸光度に及ぼす液性の影響を検討した。Fe の各種酸溶液を Table 3 に示すように調製し、Table 1 に示した条件で測定した。その結果、硝酸溶液については In 以外の元素は特に問題点はみられなかった。In については 3・1 で示したように灰化時に H₂ を通気することで解決した。更に、王水系の溶液の場合 Cd, In 及び Tl ではほとんど吸光度を検出できなかった。また、In は硫酸溶

Table 3. Effect of acid on the absorbance of each analyte in iron solution.

Element	Bi	Cd	Co	Cu	In	Mn	Ni	Pb	Tl
HNO ₃ (1.5 M)	○	○	○	○	○ ^{a)}	○	○	○	○
HNO ₃ (0.8 M)+HCl(1.2 M)	○	×	○	△	×	△	○	△	×
H ₂ SO ₄ (2 M)	△	○	○	○	×	○	○	○	○
HF(1 M)+HNO ₃ (1 M)					○ ^{a)}				
H ₃ PO ₄ (0.2 M)								○	

^{a)} Internal gas at ashing step-1 : H₂

○ : No interference △ : 10 to 50% interference

× : Strong interference

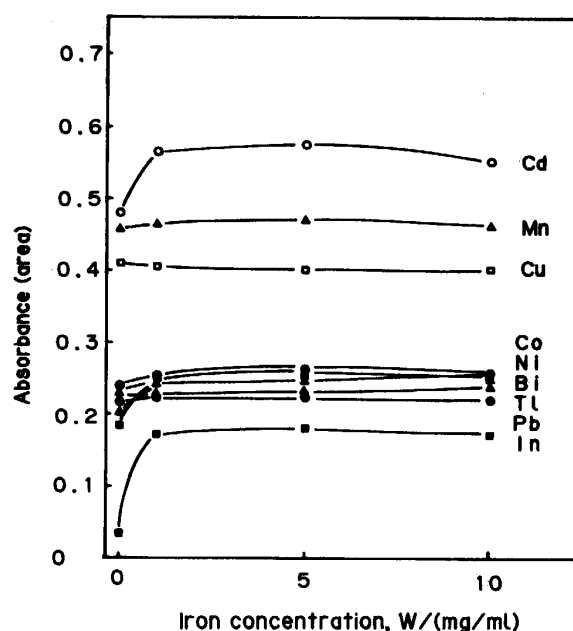


Fig. 5. The effect of iron concentration on the absorbances (peak-area) of each analyte.

液でも同様であった。しかし、In の場合、ふっ化水素酸-硝酸系溶液とし、灰化時にパージガスとして H₂ を通気することで高い吸光度が得られた。

以上の結果より、試料溶液が硝酸以外の場合、同一溶液からでは本研究で検討した 9 元素を測定することは困難であることが判明した。

3.4 共存元素の影響

主成分の Fe 濃度について調べた。Fe 濃度が 0~10 mg/ml の溶液を調製し、黒鉛炉内に L'vov プラットフォームを取り付け Table 1 の条件で測定した。測定をピーク面積値で行った場合の結果を Fig. 5, ピーク高さ値での測定結果を Fig. 6 に示した。これらの結果からほとんどの元素について、Fe を含まない場合はピーク面積値及びピーク高さ値共に低い吸光度であるが、Fe 濃度が 1 mg/ml では高くなる。このことは Fe が目的元素の原子化を遅らせることでより高温で原子化が行える等マトリックス修飾試薬的作用をしているも

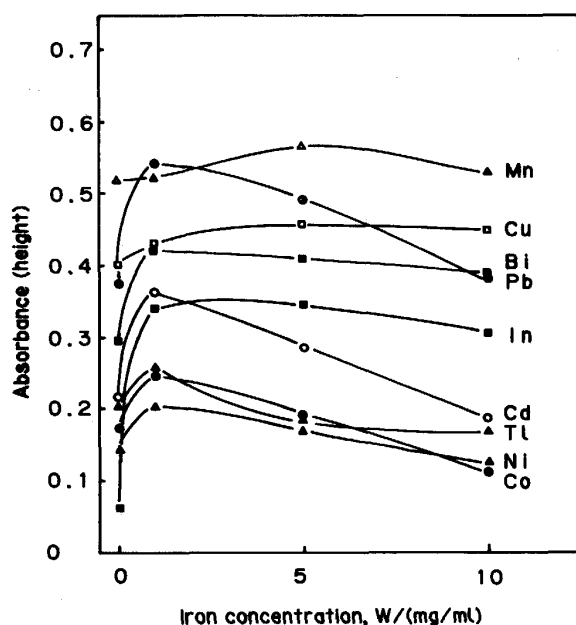


Fig. 6. The effect of iron concentration on the absorbances (peak-height) of each analyte.

のと考える。更に、ピーク面積値ではFe濃度1~10 mg/mlの範囲でほとんど一定の吸光度を示した。しかし、ピーク高さ値ではFe濃度の増加と共にほとんどの元素の吸光度は低下した。これらの結果から、黒鉛炉内にL'vovプラットフォームを取り付け、ピーク面積値で測定を行えば検量線溶液のFe濃度を試料溶液より低くすることが可能で、ブランク値の低下などが行える。たとえば、検量線作成溶液のFe濃度を1 mg/mlとし、試料溶液のマトリックス濃度を10 mg/mlとすることが可能であることが判明した。

適用鋼種をステンレス鋼とした場合、Ni及びCrを多量に含有する。これらの共存元素の影響を調べた。主成分であるFeにNiが10質量%または30質量%共存する硝酸溶液に分析元素の標準溶液を一定量添加した溶液と添加しないから試験液を調製した。これらの溶液を測定し、Feのみの場合と比較した。結果はTable 4に示すようにピーク高さ値ではCo以外はNiの影響を受ける。特にCdに対する影響が大きく、比較的蒸気圧の高い元素に対して正の干渉を与える。一方、ピーク面積値ではTl以外の元素ではNiが30質量%共存しても干渉は±5%以内であった。更に、Crの影響を調べた。Crの場合、液性は塩酸1.2Mと硝酸0.8Mの王水系とし、Niの場合と同様に調製した。結果をTable 5に示す。CrもNiと同様に30質量%共存した場合、測定した6元素いずれもピーク高さ値に影響した。その傾向はNiの場合と同様であり、ピーク面積値では6元素い

Table 4. Effect of nickel on the relative absorbance^{a)} of each analyte in iron solution.

Element	measurement	Fe (10 mg/ml)	Fe-10Ni	Fe-30Ni
Bi	Peak-area	1.00	1.00	1.02
	Peak-height	1.00	1.04	1.09
Cd	Peak-area	1.00	1.01	1.02
	Peak-height	1.00	1.95	3.02
Co	Peak-area	1.00	1.00	1.02
	Peak-height	1.00	1.00	0.99
Cu	Peak-area	1.00	1.01	0.90
	Peak-height	1.00	0.93	0.85
In	Peak-area	1.00	0.98	0.99
	Peak-height	1.00	0.96	0.92
Mn	Peak-area	1.00	1.02	1.05
	Peak-height	1.00	1.13	1.16
Pb	Peak-area	1.00	0.99	0.97
	Peak-height	1.00	1.09	1.10
Tl	Peak-area	1.00	1.06	1.12
	Peak-height	1.00	1.04	1.10

^{a)} Absorbance of each analyte in iron solution : 1.00

Table 5. Effect of chromium on the relative absorbance^{a)} of each analyte in iron solution.

Element	measurement	Fe (10 mg/ml)	Fe-10Cr	Fe-30Cr
Bi	Peak-area	1.00	0.98	0.97
	Peak-height	1.00	1.07	1.12
Co	Peak-area	1.00	1.01	1.02
	Peak-height	1.00	1.02	1.06
Cu	Peak-area	1.00	1.01	0.98
	Peak-height	1.00	0.97	0.95
Mn	Peak-area	1.00	1.01	1.05
	Peak-height	1.00	1.15	1.20
Ni	Peak-area	1.00	1.00	0.99
	Peak-height	1.00	0.97	0.93
Pb	Peak-area	1.00	0.99	0.96
	Peak-height	1.00	1.12	1.18

^{a)} Absorbance of each analyte in iron solution : 1.00

ずれも干渉はみられなかった。これらの結果から、黒鉛炉にL'vovプラットフォームを取り付けて一定温度下で原子化を行い、更に吸光度をピーク面積値で測定することが共存元素による干渉の抑制に最適であることが明らかとなった。このことは既報で示したNi基耐熱合金中のGa、Te⁹⁾やIn⁴⁾も同様であった。更にFULLER¹⁰⁾が行った原子の生成過程や消失過程の熱力学的な理論的考察結果とも一致した。

以上の結果より、検量線溶液はFe濃度の検討結果を考慮してFe濃度2 mg/ml溶液とし、分析元素の標準溶液を添加して調製することとした。

3.5 感度及び検出限界

感度及び検出限界を調べた。感度は検量線の傾きから1%吸収(吸光度0.0044)を示す値に対する各元素の質量を求めた。また検出限界は検量線のから試験液を20回測定し、得られた標準偏差値(σ)の3倍とし、1 g試料中濃度に換算した。更に、BG補正法の違いによる感度について同様に調べた。結果をTable 6に示す。同一分光器によるBG補正法の違いを比較検討した。連続光による補正法は一般的にゼーマンBG補正法と比較して感度面では優れている。ゼーマンBG補正法

Table 6. Reciprocal sensitivities and detection limit for the determination^{a)} of each analyte in iron solution used in two background correction methods.

Element	Zeeman effect (AC magnet)		Continuum source
	Sensitivities ^{b)} (pg)	Detection limit ^{c)} (μg/g)	Sensitivities ^{b)} (pg)
Bi	25	0.15	17
Cd	0.4	0.004	0.38
Co	8	0.05	6
Cu	9	0.07	5
In	14	0.1	12
Mn	3	0.04	2
Ni	10	0.08	9
Pb	13	0.1	10
Tl	10	0.12	7

^{a)} Calculated for N=20 and 20 μl injections^{b)} Concentration giving 1% absorption (0.0044 absorbance unit)^{c)} Concentration giving 3σ of blank value

でも異常ゼーマン分裂等による感度損失の小さい交流ゼーマン BG 補正法¹¹⁾においても Bi, Cu や Tl 等は感度の損失が大きい。しかし、連続光による補正法では Bi, Cd, Cu, In や Ni 等で Fe の近接線や幅の狭い分子スペクトルの吸収または発光スペクトル等に起因する過剰補正が生じ、検量線の原点が負の値を示す等の問題がある。したがって本法のように試料溶液直接導入法の場合、高濃度マトリックスに伴う高い BG が存在する。すなわち感度の損失より、正確な BG 補正が行える交流ゼーマン BG 補正法が最適であると判断した。

4. 実際試料への応用

4.1 分析方法

試料はかり取り量を 1.00 g とし、300 ml のビーカーを用いて、少量の水と硝酸 10 ml を加えて熱板上で加熱分解する。試料を完全に分解し、冷却後 100 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈する。検量線溶液は高純度鉄 2.00 g を硝酸 20 ml を用いて完全に分解し、冷却後 250 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈する。この溶液 25 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し、酸濃度を調整後、分析元素の標準溶液を段階的に添加して調製する。測定は Table 1 に示した条件で行い、検量線から目的元素濃度を算出する。

4.2 分析結果

実際試料を用い、検量線法での定量結果を Table 7 に示す。ECRM 097-1 では表示値と良い一致が得られた。なお、ECRM 097-1 の Co, Cu, Mn 及び Ni は 5 倍に希釈した試料溶液を用いた。更に、ECRM 097-1 を用いて 8 個並行して定量して求めた結果から得られた本法の分析精度は、相対標準偏差 (RSD) として Cu は 2.3%, Pb は 4.1% であり満足できる結果であった。

Table 7. Determination of each analyte in high purity iron.

Element	ECRM 097-1		A	B ^{a)}
	Certified value (ppm)	This method (ppm)	This method (ppm)	This method (ppm)
Bi	<5 ^{b)}	0.2	<0.15	<0.15
Cd	—	0.01	0.02	0.01
Co	36	35	0.7	0.4
Cu	20	20	2	0.2
In	—	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	64	62	0.8	0.2
Ni	25	24	0.4	0.1
Pb	<5 ^{b)}	0.2	0.2	0.1
Tl	—	<0.12	<0.12	<0.12

^{a)} RRR_H 1400^{b)} Approximate values

また、電解鉄を用い純化法の異なる 2 種類の高純度鉄 (A, B) を定量し、純化度を明らかにした。

5. 結 言

黒鉛炉原子吸光法を鉄鋼中の Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb 及び Tl の定量に適用した。その結果、試料を硝酸で分解し、その溶液を直接黒鉛炉を用いて原子化する場合、黒鉛炉内に L'vov プラットフォームを取り付け一定温度下での原子化と吸光度をピーク面積値で測定することでマトリックス濃度や共存元素による干渉を抑制することができ、同一溶液から多元素分析が行えた。

本法による検出限界は 3σ の場合、試料はかり取り量 1 g で Bi : 0.15 ppm, Cd : 0.004 ppm, Co : 0.05 ppm, Cu : 0.07 ppm, In : 0.1 ppm, Mn : 0.04 ppm, Ni : 0.08 ppm, Pb : 0.1 ppm, Tl : 0.12 ppm であり、正確で迅速な微量定量法である。

文 献

- 1) 高純度鋼研究の進歩 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会 高純度鋼部会編) (1989)
- 2) B. V. L'VOV: Spectrochim. Acta, **33B** (1978), p. 153
- 3) W. SLAVIN, D. C. MANNING and G. R. CARRICK: At. Spectrosc., **2** (1981), p. 137
- 4) 小林 剛, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 1123
- 5) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **39** (1990), p. 497
- 6) JIS G 1257-1987
- 7) O. KUJIRAI, T. KOBAYASHI and E. SUDO: Trans. Jpn. Inst. Met., **18** (1977), p. 775
- 8) K. DITTRICH: Anal. Chim. Acta, **111** (1979), p. 123
- 9) 小林 剛, 廣瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **49** (1985), p. 656
- 10) C. W. FULLER: Analyst (London), **101** (1976), p. 798
- 11) F. J. FERNANDEZ, W. BOHLER, M. M. BEATY and W. B. BARNETT: At. Spectrosc, **2** (1981), p. 73