

© 1991 ISIJ

解 説

ICP 発光分析法における試料導入法

針間矢 宣 一*・岡 野 輝 雄*2

Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma
Emission Spectrometry

Sen-ichi HARIMAYA and Teruo OKANO

1. は じ め に

発光分析法は、適当な励起源により分析試料中の元素を励起させ、発光したスペクトル線の波長から元素の種類を同定し、また、そのスペクトル線の強度から各元素の含有量を測定する分析法である。鉄鋼業においては、アークやスパークなどを励起源とした固体試料の分析法が30年以上にわたり使用されており、転炉操業における工程の品質管理手段には欠かせないものとなっている。

しかし、化学分析法の迅速化、省力化などに必要な溶液分析に関しては、感度・精度を満足させる適切な発光分析の手法がなく、1955年にWALSH¹⁾によって創始された原子吸光分析法が溶液分光分析法としてその中心的な役割を果たしてきた。

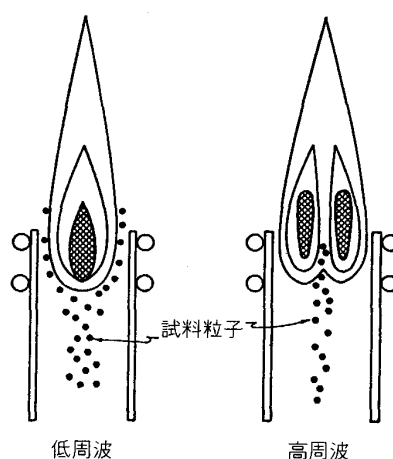
1960年代にGREENFIELD²⁾、FASSEL³⁾らによってアルゴンプラズマを光源とする誘導結合プラズマ（以下ICPと略記）発光分析の研究が始められ、1970年代中頃にはほぼ現在の装置が開発された。鉄鋼業界ではいち早くその実用化に取り組み、鉄鋼⁴⁾をはじめとして、鉄鉱石⁵⁾、スラグ⁶⁾、セラミックス⁷⁾などの分析に広く活用されており、1989年には鉄鋼分析のJIS⁸⁾も制定されている。この間の装置の普及はめざましいものがあるが、その理由として、ICP発光分析法が1)多元素同時定量が可能、2)感度が高い、3)検量線の直線域が広い、4)化学干渉が少ないなどの数々の優れた特長を持つことが挙げられる。

ICP発光分析の原理および装置に関しては解説書や総説^{9)~11)}も多く、本誌でもすでに紹介されている¹²⁾ので、本稿ではICP発光分析の最も重要な課題の一つである試料導入法について述べる。

2. 試 料 導 入

ICPではアルゴンをプラズマガスとして使用し、誘導コイルに電流を流し、誘導磁場によりプラズマを生成させる。この時、低周波電流では液滴状のプラズマとなり、試料粒子がプラズマ内に入りにくく感度も低い。高周波電流を用いると、高周波の表皮効果のために、中心に低温部をもついわゆるドーナツ構造となり(図1)¹³⁾試料粒子がプラズマ中心部に効率よく導入される。高感度で、ダイナミックレンジが広いなどのICP発光分析法の特長は、このプラズマのドーナツ構造によるところが大きい。

溶液試料を直接プラズマに導入するとプラズマが消えてしまうのでキャピラリーで吸引し、霧吹きで試料ミストを生成させ、細かい粒径のものをプラズマに導入する。このため試料溶液のプラズマへの導入効率は1%前後にすぎず、残りは廃液となり分析には使用

図 1 試料粒子の経路¹³⁾

平成2年12月3日受付 (Received Dec. 3, 1990) (依頼解説)

* 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査・分析センター技術部長 (Chemical Analysis and Physical Testing Center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)分析・物性研究センター主任研究員 (Analysis and Material Science Research Center, Kawasaki Steel Corp.)

Key words : ICP atomic emission spectrometry ; sample introduction ; nebulizer ; injection technique ; column separation ; electrothermal vaporization ; vapor introduction ; solid sample aerosol.

されない。しかし、いたずらに試料溶液導入量を増やすとプラズマが不安定になり、消えてしまう場合もある。また、キャピラリーの径が細いため、試料溶液の粘性や表面張力などの違いにより吸い上げ速度や噴霧効率の変化を生じ、分析値が変動しやすいなどの欠点がある。また、通常の測定では試料溶液とできるだけ組成の類似した検量線用溶液の作成も必要となる。

このように ICP 発光分析において、試料導入は精度および検出限界の向上、測定の迅速化などに最も影響する課題の一つであり、ICP 発光分析のアキレス腱¹⁴⁾とも呼ばれ初期の段階から活発な研究が行われており、単に溶液試料ばかりではなく、気体・固体試料の導入も含めてさまざまな試みが現在まで続けられている。

2.1 ネブライザー

溶液試料の導入法としてもっとも広く用いられているのがニューマティック（霧吹き型）ネブライザーで、その代表的な例としてクロスフロー型および同軸型のネブライザーを図2に示す¹⁵⁾。これらの方式での試料溶液のプラズマへの導入効率を原子吸光度法の場合の例と共に表1に示す¹⁶⁾。このような低い導入効率は試料ミストが広い分布をもち、大きな試料ミストがプラズマに

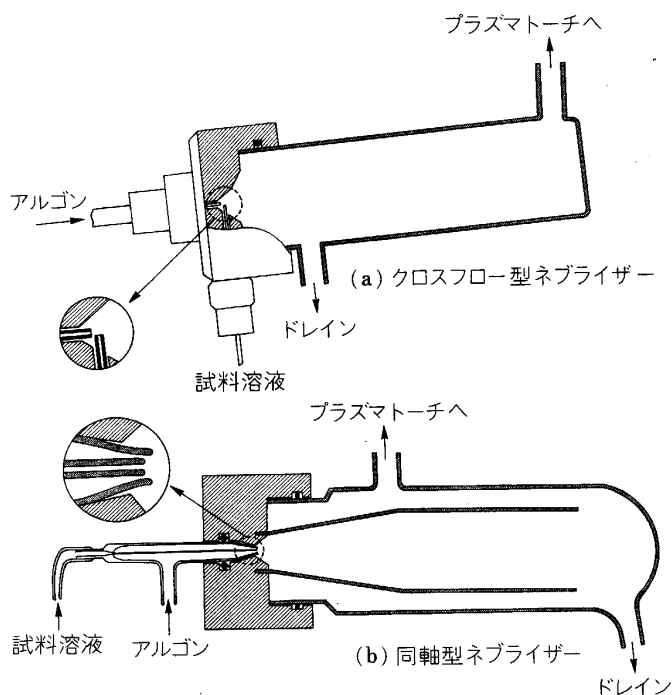


図2 ニューマティックネブライザーの例¹⁵⁾

表1 ニューマティックネブライザーの試料導入効率¹⁶⁾

導入系	導入効率 (%)
原子吸光度バーナー無	5.1
原子吸光度バーナー付	5.3
ICP 同軸型1	0.6
ICP 同軸型2	1.4
ICP クロスフロー型	1.5

到達できないためである¹⁷⁾。ただ単に導入効率の向上を図るならば試料溶液吸引キャピラリーの径を細くすることなどで可能であるが、単位時間あたりの実際の試料粒子の導入量の増加にはつながらない。このような問題を解決するための一つの試みが超音波ネブライザーである(図3)¹⁸⁾。この場合は $1.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ と小さく粒径のそろった試料ミストの生成効率が30%に達するともいわれており¹⁴⁾、脱溶媒装置との組合せで元素によっては10倍以上の検出下限の向上が図られている。ただし、試料の導入に時間を要し、高濃度溶液の測定を行うとそのメモリー効果が大きいなどの問題を抱えており、あまり普及していなかったが、装置面での改良や極微量分析のニーズに合致することなどから最近また注目されている。

試料溶液の導入効率を高めるために、このほかにジェットセパレーター¹⁹⁾、ガラスフリット²⁰⁾、円錐型スプレーチャンバー²¹⁾などを用いる方法が考えられている。興味深いのは液体クロマトグラフと質量分析計のインターフェイスとして開発されたサーモスプレーネブライザー²²⁾²³⁾である。原理を図4に示す²⁴⁾が断熱膨張により試料溶液を霧化する方法で、ニューマティックネブライザーに比べて試料ミストの径が小さいため導入効率が増大し、感度が数倍向上するといわれている。ただし、いずれの場合にも当てはまるが、導入効率が増大するとプラズマ温度が低下したり、マトリックス導入量が増えることによる共存元素の影響が大きくなるなどの副作用も生じる。

有機溶媒を測定する場合も揮発性の溶媒ではプラズマへの導入量が増え、プラズマが不安定になったり、消え

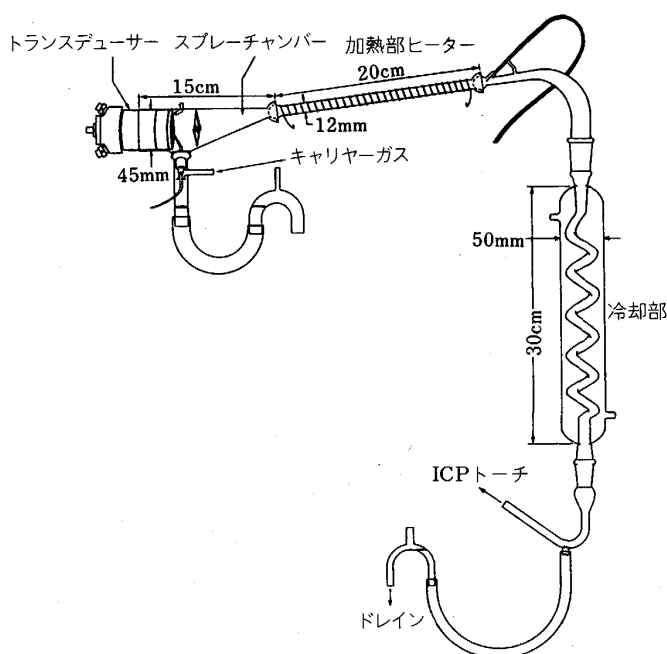
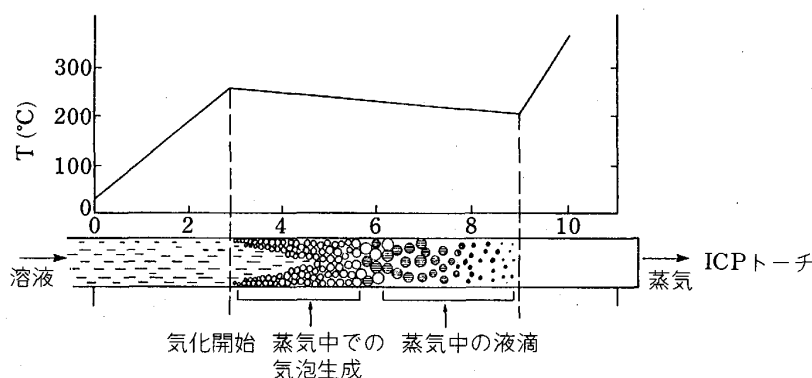


図3 超音波ネブライザーと脱溶媒系¹⁸⁾

図 4 サーモースプレーの原理²⁴⁾

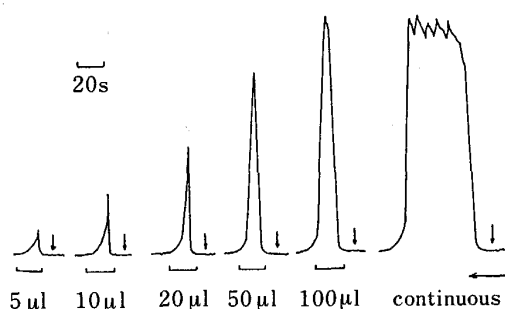
てしまったりする。そこでスプレーチャンバーなどの冷却による脱溶媒²⁵⁾²⁶⁾や、キャリアガスに 0.5~1% の酸素を混合して燃焼させる²⁷⁾などの工夫が行われている。

これらの溶液試料導入法は、塩濃度が 1~2% の比較的希薄溶液を対象としており、5~10% の高濃度溶液では連続測定時にネブライザーの詰まりや、トーチ先端の焼つきなどを生じる。そのため溶液の通過するキャピラリーをもたないバービントン型ネブライザーなど²⁸⁾²⁹⁾も開発され塩濃度の高い溶液に適用されている。

また、ドレインとなった試料溶液を繰り返し、循環使用するリサイクリックネブライザー³⁰⁾³¹⁾も試料溶液が 1~2 ml と少量の場合には有用である。

2.2 微量試料導入法

試料の導入効率が低いこと、濃厚溶液の導入がむずかしいことなどの問題の対策として数 μl ~数百 μl の微量溶液の導入が盛んに検討されている³²⁾。その一つは、インジェクション法（一滴法）と呼ばれる方法で、カップに滴下した溶液をネブライザーで断続的に噴霧すると、図 5 に示すようなスパイク状のシグナルが得られる³³⁾。既存の溶液試料導入系がそのまま使用できる利点があり、従来の連続噴霧法では測定できない 5~10% の濃厚溶液の連続測定ができるので試料を溶解したのち希釈倍率を低く抑えられ、定量下限を向上させることができ、通常の 10 倍濃度の試料溶液を用いて鉄鋼中 ppm

図 5 インジェクション法で得られるシグナル³³⁾
(下段は噴霧量を表す)

レベルの P およびサブ ppm レベルの B を精度よく定量した例が報告されている³⁴⁾。また、インジェクション法では試料溶液全量を吸引噴霧するので、バックグラウンドを差し引けば、発光強度を全積算すると、マトリックス濃度の変動による吸上げ速度の影響を抑えることができ、検量線の一元化も可能である³⁵⁾。しかし、連続噴霧法に比べて SB 比が悪いなどの欠点もある³⁶⁾。インジェクション法では測定時間が短く、メモリー効果も小さいので洗浄時間も短くて済み、フローインジェクションによる自動化で分析効率を向上させ、1 h に 240 試料の測定を行った例もある³⁷⁾。

微量試料導入法としてこの他に試料導入効率の悪いニューマティックネブライザーを使用しない加熱気化導入法、直接導入ネブライザーなどがあるがそれぞれ特徴があるので別項目で述べる。

2.3 カラム分離法

ICP 発光分析法は元素分析法であり、本来元素の形態別分析はできない。そこで、液体クロマトグラフィーと組み合わせることにより種々の元素の形態別分析が試みられている。例えば、陰イオンクロマトグラフィーを用いた環境排水中の Cr(III) と Cr(VI) の分別定量³⁸⁾や食品中 As の形態別分析³⁹⁾などが報告されている。また、元素相互のスペクトル干渉が大きな希土類元素をしょう酸塩として共沈分離後、陽イオン交換クロマトグラフィーで分離し岩石中の希土類元素 14 成分を測定した報告⁴⁰⁾もある。しかし、液体クロマトグラフの検出器として ICP を利用する方法は、一般に液体クロマトグラフィーへの試料溶液注入量が数十 μl であり、それが溶離液でさらに希釈され、しかもニューマティックネブライザーで 1~2% しか導入されないことを考えるとあまり得策ではない。その意味で直接導入ネブライザー⁴¹⁾が注目される。この方法はキャピラリー管で直接プラズマ中に試料溶液を導入する方法で、導入効率はほぼ 100% であるが、溶媒が除去されないで毎分 30 μl 程度の少量の溶液しか導入できない。従って、通常の測定では感度の向上は期待できないが、液体クロマトグラフィーの検出などのように試料溶液の絶対量が少な

表 2 各種試料導入法の検出限界の比較 (ng ml^{-1})⁴¹⁾

元 素	直接導入 ネブライザー	ニューマティック ネブライザー	超音波 ネブライザー	電熱気化法	黒鉛カップ 直接挿入法
As	40	80	7	—	—
Se	52	81	8	—	—
Hg	22	16	11	1-6	—
Pb	28	27	4	10-130	6
Cr	12	12	0.9	0.7-20	4
Zn	2	4	0.1	0.2-10	0.8
Fe	4	3	2	2-70	8
Cd	1	4	0.4	1-50	4
Mn	1	1	0.06	0.1-2	1
Ba	2	2	—	70	—

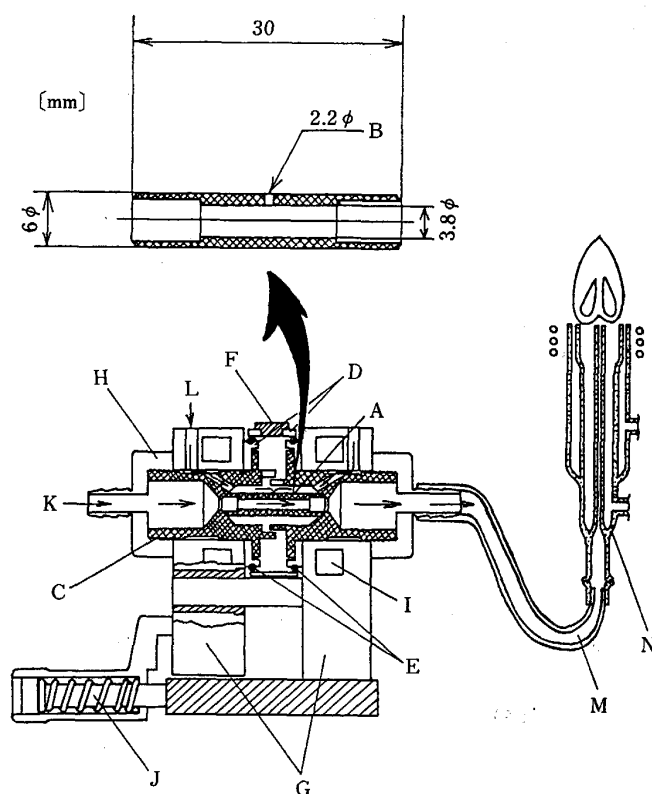
い場合は有効である。この方法を含めた種々の試料導入法の検出下限の比較例を表 2 に示す⁴¹⁾。

最近では極微量分析のニーズからカラム分離法によるマトリックスの除去、目的成分の濃縮などの研究例が多い。前者の例として陰イオン交換樹脂分離による耐熱合金⁴²⁾ および高純度タンタル中不純物の分析⁴³⁾ などがある。また、微量成分の濃縮分析の例としてミニカラムキレート樹脂による環境水中 ppb レベルの不純物分析⁴⁴⁾ や、高純度シリカおよびセラミックス中不純物の分析⁴⁵⁾ も報告されている。フローインジェクション法と組み合わせることにより自動化も図られている⁴⁶⁾⁴⁷⁾。

2.4 電熱気化法

溶液試料をプラズマに導入しようとする導入効率が悪くなり、一方、導入効率を高くすると溶媒の影響で安定なプラズマが維持できない。電熱気化法ではあらかじめ電気加熱により、 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ で溶媒を揮散させ、さらに有機物などを灰化した後、 $2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ に急速加熱し、試料を気化させプラズマ中に導入する方法ではほぼ 100% の導入効率が達成でき、高感度な分析が期待できる⁴⁸⁾。この方法はもともとフレイム原子吸光分析法の高感度化を図るために黒鉛炉中で原子化させるフレイムレス法として発展したもので、現在もっとも高感度な分析手法の代表として広く活用されている。

さきに述べたように ICP 発光分析法でもこの手法は有効で Al, P, Fe, Cd, Zn, Pb などでは 22~55 倍程度の感度向上が図られている。装置の例を図 6 に示す⁴⁹⁾。ただし、黒鉛炉の使用は炭化物を生成しやすい元素では、感度の向上が期待できず、タングステンなどの金属ボートを使用する方法も検討されており、半導体材料中サブ ppb レベルの U, Th の分析例も報告されている⁵⁰⁾。さらに気化部の容積を小さくし、急速加熱により高感度化を図ったタングステンフィラメント法も開発され Cd, Ni, Pb, Sn, U, Zn などの元素で pg レベルの検出限界が報告されている⁵¹⁾。この電熱気化法の欠点は高沸点の元素への適用がむずかしいことやマトリックスの影響が大きいことで、原子化過程でのマトリックスの影響を取り除くために修飾元素の添加などの検討や時間分解によりマトリックス元素と目的元素のシグナルを分離する方法⁵²⁾ などが報告されている。



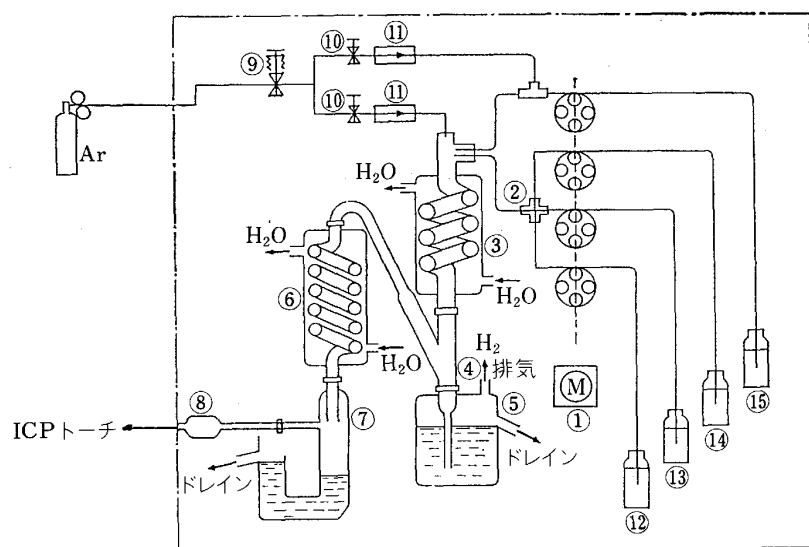
A: 黒鉛炉 B: 試料注入孔 C: アダプター D: アダプターカバー E: O-リング F: 注入蓋 G: 通電端子 H: コネクター I: 水冷ジャケット J: スプリング K: キャリヤーガス L: アウターガス M: テフロンチューブ N: ICP トーチ

図 6 電熱気化装置⁴⁹⁾

2.5 ガス試料導入法

ICP 発光分析法は溶液試料の分析法として用いられているが、先の電熱気化法でもわかるように導入効率 100% のガス試料がもっとも望ましい。

そのような試みとしてもっとも普及しているのが水素化物発生法である。適用可能な元素としては As, Pb, Sb, Se, Sn, Te など低沸点の水素化物を生成する元素に限られているが、これらの元素は ICP 発光分析法では感度が悪く、一方鉄鋼中では極微量含まれても害となるので ppm レベルの分析が必要となる。この水素化物発生法も当初原子吸光分析法で開発された方法であるが、ICP 発光分析法にも適用がひろがっており、元素



① ペリスタルティックポンプ ② マニホールド ③ 水冷型反応コイル ④ 第1気液分離部
⑤ 廃液槽 ⑥ 冷却管 ⑦ 第2気液分離部 ⑧ バッファータンク ⑨ 調圧弁 ⑩ ニードル弁
⑪ 流量計 ⑫ 塩酸 ⑬ 補助試薬 ⑭ 試料 ⑮ テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液

図 7 水素化物発生装置⁵³⁾

によっては数十～数百倍程度の感度の向上が図られている。装置の一例を図7に示す⁵³⁾。この方法でも種々の共存元素の影響が報告されており、干渉抑制剤が検討されている⁵⁴⁾。この装置を使用する場合は通常の溶液分析と併用できないという不便さがあつたが、両方の測定が可能な装置も開発されている⁵⁵⁾。この他に気相試料の特殊な測定法として溶鋼中に1%程度の塩素を含んだアルゴンガスを導入し、Si, Mn, Cr, Niなどの成分を沸点の低い塩化物としてキャリアーガスと共にプラズマへ導入し定量を試みた例が報告⁵⁶⁾されている。

2・6 固体試料導入法

ICP 発光分析法は溶液試料の分析法で固体試料の場合は試料を溶液化する必要があるため、種々の前処理操作が必要で、しかも溶液化に伴い試料中の元素濃度が100～1000倍に希釈されてしまう。微量分析の場合は試料溶解過程での容器、試薬などからの汚染も生じる。従って、固体試料を溶解することなく直接分析しようという研究も進められている。

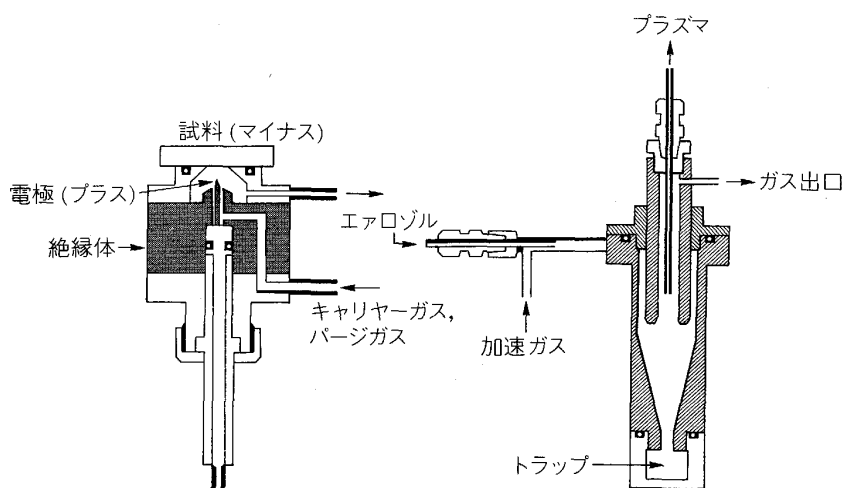
固体試料の導入法としては粉末試料を溶液中に分散させ濃厚溶液用のバービントン型のネブライザーで導入するスラリー法を除いては、固体試料を気化あるいは微粒子化してキャリアーガスとともに導入する方法が一般的で、この場合は導入効率は気体試料と同様にほぼ100%である。

前者のスラリー法はセラミックス試料など難溶解性試料の直接分析に適用⁵⁷⁾されているが、粒子径を細かく均一にする必要があり分析精度、正確さ、作業性いずれにも問題が残されている。後者の方法としては、黒鉛炉電熱気化法、小型黒鉛カップのプラズマへの直接導入法、スパーク・アーク気化法、レーザー気化法、微粒子直接

搬送法などが挙げられる。

黒鉛炉電熱気化法⁵⁸⁾は先に溶液試料の高感度分析法で述べた装置により数mgの固体試料を気化させる方法であるが、マトリックスが残存する場合には適用成分が限られ、高価な黒鉛チューブが繰り返し使用できないなどの問題があり、あまり普及していない。

黒鉛カップ直接挿入法^{59)～61)}は黒鉛カップに10mg程度の試料を直接秤り取り、プラズマに挿入してその高温で試料の気化、励起を行う手法である。マトリックスが完全に気化する有機物試料などに適しており、有機材料中サブppmレベルの不純物の定量が報告されている。マトリックスが残存する場合も含有成分が完全に気化するには適用可能で、鉄鋼中のppmレベルのPb, Biがやはり固体試料のままで測定されている。この場合は黒鉛カップが安価なので使い捨て可能なのも利点である。ただし、黒鉛カップの昇降を手動で行う場合は乾燥・気化条件、バックグラウンドを一定に保つのが難しく、再現性に乏しい。従ってコンピューターによる自動制御が望ましいが、既存の装置への適用が困難なため現時点では普及が進んでいない。この方法は電熱気化法と同様に溶液試料も測定できるので他の固体試料導入法と異なり標準溶液による定量が可能な点が大きなメリットである。また、プラズマ中で原子化と励起を行うので気化した試料をチューブで搬送する必要がなくメモリー効果が小さい上に、試料導入量も多いので極微量分析に適した方法といえる。ただし、金属材料の場合は適用元素が限られ、炭化物を生成しやすい元素の分析が難しいなどの欠点もある。これに対し、レーザーで固体試料を気化後プラズマへ導入する方法⁶²⁾⁶³⁾は試料形状、材質を問わず適用でき、炭化物を生成しやすいVや高沸点の

図8 スパーク発光スタンド部とエアロゾルサイクロン⁶⁶⁾

Wにも適用でき汎用性に富んでいる。しかし、サンプリング量が数 μg ～数十 μg と少ないため現状ではあまり微量分析に適しているとはいえない。スパーク・アーク気化法⁶⁴⁾⁶⁵⁾は適用が導電性試料に限られるという欠点があるが、直接発光分析に比べて高感度化が図れ、検量線の直線域も広くなるなどの特長があり、溶鋼の直接分析法の可能性も検討されている。装置の一例を図8に示すが、低圧スパーク放電で生成したエアロゾルをサイクロンに通すことにより、10 μm 以下の試料粒子だけをプラズマに導入している⁶⁶⁾。単にアルゴンガスを溶鋼に吹き込んで微粒子をプラズマに導入する方法も検討されている⁶⁷⁾⁶⁸⁾。溶鋼の直接分析に関しては、ICP発光分析では低濃度の炭素の分析ができないという欠点もあるので、レーザー発光分析などと比較した上での総合的な判断が必要となるであろう。

3. 終わりに

ICP発光分析が実用化されてからこの15年間の装置の発展、普及はめざましいものがある。分析に携わる立場から考えると、もしICP発光分析が実用化されなければ鉄鋼業はもちろん、科学技術全般で15年間にこれほどの発展はなしえなかったであろうという思いがある。ICP発光分析はまさにそのような技術の一つである。単なる偶然性で生まれた技術ではなく時代の要求で時代にマッチした形で発展してきたといえる。その中でももっとも多くの努力が注がれ、多数の文献が報告されているのが試料導入法である。確かに分析精度、感度向上のネックとなっているのは試料導入法であり、その意味ではアキレス腱かもしれないが、このような多種多様な試料導入が可能な分析装置も他になく、さらに大きな可能性を秘めた方法ともいえる。1983年にはプラズマを質量分析計と結合させたICP質量分析計が市販されるようになり⁶⁹⁾、ICP発光分析法の100～1000倍の高

感度化を達成しているが試料導入系に関してはICP発光分析法と同様な問題を抱えており、また、これまでに述べてきた試料導入方法のいずれもが適用可能である。発光分析ではあまり普及しなかった液体クロマトグラフィーとの結合、レーザー気化導入法もICP質量分析法では高感度という特長を生かし広く活用されるようになっている。しかし、依然として主役はICP発光分析法でありニューマティックネブライザーを利用した溶液分析である。溶液化することで試料は均一化され、正確で、精度のよい分析が可能となり、また合成溶液による標準化も可能となるのである。

ICP発光分析は標準溶液を用いた絶対分析法としてすでに多数の公定分析法が制定されており、鉄鋼業界では国際的にもISO化の検討も進んでおり、化学分析法にかわる手段として着実に定着化しているといえよう。

文 献

- 1) A. WALSH: *Spectrochim. Acta*, **7** (1955), p. 108
- 2) S. GREENFIELD, I. L. JONES and C. T. BERRY: *Analyst*, **89** (1964), p. 713
- 3) R. H. WENDT and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, **37** (1965), p. 920
- 4) 遠藤芳秀, 斉藤啓二, 中原悠紀: *鉄と鋼*, **64** (1978), p. 117
- 5) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 1395
- 6) 真鍋 浩, 遠藤 丈, 林 孝純: *学振*, 19 委-No. 10362 (1981)
- 7) 岡野輝雄, 藤本京子, 松村泰治, 針間矢宣一: *川崎製鉄技報*, **21** (1989), p. 113
- 8) 秋吉孝則: *鉄と鋼*, **76** (1990), p. 1248
- 9) V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, **46** (1974), p. 1110A
- 10) 河口広司: *分光研究*, **27** (1978), p. 387
- 11) G. A. MEYER: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 1354A
- 12) 高橋 務, 鯨井 脩: *鉄と鋼*, **70** (1984), p. 650
- 13) G. W. DICKINSON and V. A. FASSEL: *Anal. Chem.*, **41** (1969), p. 1021
- 14) R. F. BROWNER and A. W. BOORN: *Anal. Chem.*, **56** (1984), p. 857A

- 15) ICP 発光分析, 化学の領域増刊 127 号 (不破敬一郎, 原口紘彦編) (1980), p. 41 [南江堂]
- 16) R. F. BROWNER and A. W. BOORN: *Anal. Chem.*, **56** (1984), p. 786A
- 17) R. K. SKOGERBOE and S. J. FREELAND: *Appl. Spectrosc.*, **39** (1985), p. 916
- 18) V. A. FASSEL and B. R. BEAR: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 1089
- 19) A. GUSTAVSSON: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), p. 111
- 20) W. NISAMANEEPOONG, D. L. HAAS and J. A. CARUSO: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), p. 3
- 21) 季 超隆, 田中智一, 河口広司: 分析化学, **39** (1990), p. 367
- 22) J. A. KOROPCHAK and D. H. WINN: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), p. 1311
- 23) K. A. VERMEIREN, P. D. P. TAYLOR, R. DAMS: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1988), p. 571
- 24) S. A. SCHWARTZ and G. A. MEYER: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 1287
- 25) D. W. HAUSLER and L. T. TAYLOR: *Anal. Chem.*, **53** (1981), p. 1223
- 26) F. J. M. J. MAESSEN, P. J. H. SEEVERENS and G. KREUNING: *Spectrochim. Acta*, **39B** (1984), p. 1171
- 27) B. MAGYAR, P. LIENEMANN and H. VONMONT: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 27
- 28) J. R. GARBARINO and H. E. TAYLOR: *Appl. Spectrosc.*, **34** (1980), p. 584
- 29) R. F. SUDDENDORF and K. W. BOYER: *Anal. Chem.*, **50** (1978), p. 1769
- 30) H. Z. ZHUANG and R. M. BARNES: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), p. 11
- 31) C. ZICAI and R. M. BARNES: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 979
- 32) G. D. CHRISTIAN and J. RUZICKA: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), p. 157
- 33) H. UCHIDA, Y. NOJIRI, H. HARAGUCHI and K. FUWA: *Anal. Chim. Acta*, **123** (1981), p. 57
- 34) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治, 針間矢宣一: 分析化学, **35** (1986), p. 651
- 35) J. A. C. BROEKAERT and F. LEIS: *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979), p. 73
- 36) 内田哲男, 飯田忠三: プラズマスペクトロスコーピー, **5** (1985), p. 135
- 37) P. W. ALEXANDER, R. J. FINLAYSON, L. E. SMYTHE and A. THALIB: *Analyst*, **107** (1982), p. 1335
- 38) F. NAKATA, S. HARA, H. MATSUO, T. KUMAMARU and S. MATSUSHITA: *Anal. Sci.*, **1** (1985), p. 157
- 39) M. MORITA, T. UEHIRO and K. FUWA: *Anal. Chem.*, **53** (1981), p. 1806
- 40) K. IWASAKI and H. HARAGUCHI: *Anal. Chim. Acta*, **208** (1988), p. 163
- 41) K. E. LAFRENIERE, G. W. RICE and V. A. FASSEL: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), p. 1495
- 42) M. KOHRI, O. KUJIRAI, K. YAMADA and H. OKOCHI: *Anal. Sci.*, **4** (1988), p. 293
- 43) 高橋弘幸, 針間矢宣一: 川崎製鉄技報, **21** (1989), p. 119
- 44) S. D. HARTENSTEIN, J. RUZICKA and G. D. CHRISTIAN: *Anal. Chem.*, **57** (1985), p. 21
- 45) 吉川裕泰, 石橋耀一, 郡司直樹, 笹山晃一, 三角 武: 分析化学, **39** (1990), p. T83
- 46) S. HIRATA, Y. UMEZAKI and M. IKEDA: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 2602
- 47) X. WANG and R. M. BARNES: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), p. 509
- 48) H. MATUSIEWICZ and R. M. BARNES: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), p. 29
- 49) T. KUMAMARU, Y. OKAMOTO and H. MATSUO: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), p. 918
- 50) 岡田 章, 平手直之: 分析化学, **37** (1988), p. T205
- 51) 河口広司, 詹 光耀, 水池 敦: 分析化学, **35** (1986), p. 972
- 52) M. W. TIKKANEN and T. M. NIEMCZYK: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 366
- 53) 池田昌彦: おんせき, **10** (1982), p. 778
- 54) T. NAKAHARA and N. KIKUI: *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985), p. 127
- 55) B. HUANG, Z. ZHANG and X. ZENG: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), p. 129
- 56) 秋吉孝則, 高橋隆昌, 近藤隆明: 分析化学, **38** (1989), p. 486
- 57) B. RAEYMAEKERS, T. GRAULE, J. A. C. BROEKAERT, F. ADAMS and P. TSCOPEL: *Spectrochim. Acta*, **43B** (1988), p. 923
- 58) D. R. HULL and G. HORLICK: *Spectrochim. Acta*, **39B** (1984), p. 843
- 59) M. ABDULLAH and H. HARAGUCHI: *Anal. Chem.*, **57** (1985), p. 2059
- 60) G. ZARAY, J. A. C. BROEKAERT and F. LEIS: *Spectrochim. Acta*, **43B** (1988), p. 241
- 61) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 536
- 62) T. ISHIZUKA and Y. UWAMINO: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), p. 519
- 63) 望月 正, 坂下明子, 岩田英夫: NKK 技報, **128** (1989), p. 25
- 64) 広川吉之助, 高田九二雄: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 507
- 65) A. ONO, M. SAEKI and K. CHIBA: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), p. 970
- 66) 高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 41
- 67) G. JECKO: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1823
- 68) 小野昭紘: 製鉄研究 (1989)335, p. 51
- 69) A. L. GRAY and A. R. DATE: *Analyst*, **108** (1983), p. 1033