

アルゴングロー放電質量分析法における種々のマトリックスに対する相対感度係数

伊藤 真二*・小黑 信高*・小林 剛*

Relative Sensitivity Factor for Various Matrices Using Argon/Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Nobutaka OGURO and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : Unification of relative sensitivity factors (RSFs) in Ar glow discharge mass spectrometry was investigated. A Mega flat cell was used as a discharge cell for disk samples; ultra-high purity Ar (99.9999%) was used as the discharge gas. A sample mask for the disk sample with an inner diameter of 12 mm (made by Ta: part of the anode) was used, and a donut-shaped alumina (Al_2O_3) piece with an inner diameter of 20 mm was used for insulation between the sample and the anode. Discharge parameters were set as 1 kV–3 mA. Reference materials, such as Al, Co, Ni, Ti, Cu, and Fe matrices, were measured; the RSF value of every element for each matrix was determined. Then the RSF values were recalculated using Fe as the internal standard element, and the possibility of unification was verified for each matrix. Results showed that the RSF values of elements analyzed for each matrix normalized by Fe agreed well for five kinds of matrices. The relative standard deviation (RSD (%)) of the average of those RSFs varied: from greater, 15% for W and 18% for Cu; to smaller, 6% for Si and 5% for Cr. Results therefore demonstrated that using the RSF value for Fe can enable quantitative analysis within 10% of relative error of materials and substances for which no reference material (group) is available. For example, Si and Si-based materials and substances can be analyzed by normalizing the RSF value of Si to 1, recalculating the RSF values of the element analyzed therewith, and using them for corrective quantitative analysis.

Key words: Al matrix; Co matrix; Ni matrix; Ti matrix; Cu matrix; Fe matrix; relative sensitivity factors; argon glow discharge mass spectrometry.

1. 緒言

グロー放電質量分析法(GD-MS)は高感度な固体試料直接分析法として高純度金属などの管理分析に広く利用されてきた。近年では各種合金系で合金成分および少量成分の高精度分析を対象として、応用面での広がりを見せてきた。GD-MSでは分析信号である内標準(マトリックス)元素のイオン電流値に対する分析元素のイオン電流値の比(IBR: Ion Beam Ratio)を用いて、分析元素濃度を求めるために、相対感度係数(RSF: Relative Sensitivity Factor)値による補正が必要となる。一般にRSF値は後述の式(1)で示される。二重収束型の質量分析計の測定では質量スペクトル干渉は分析信号から分離することができるので1個の多元系合金標準物質から求めることができるが、一般には信頼性、分析精度などを考慮して複数個の標準物質を測定して求められる。これまでに多くのマトリックスに対するRSF値が示されている^{1,2)}がそれぞれの測定パラメータなどが異なるため、そのまま適用すると大きな誤差を生じる場合がある。RSF値の正確さが分析値の定量精度に大きな影響を与えるので、高い定量精度を追求する場合にはそれぞれに実験的に求めたRSF値の適用が不可欠となる。

筆者らは入手可能な市販あるいは実験室規模で作製できる自家製標準物質を用いて実験を行ってきた。各種マトリックスについて測定イオン電流値と標準物質の認証値あるいは表示値を用いて、実験RSF値を求め、これらを報告してきた³⁻⁹⁾。RSF値は測定に用いる検出器の感度差⁶⁾、あるいは計数率が大きくなると検出器の不感時間なども影響することがあることを示した¹⁰⁾。また、使用するピン型あるいはディスク型放電セルによるRSF値の差異を数学的に補正する方法¹¹⁾も示されている。

標準物質(群)が整備されていないマトリックス、例えばけい素(Si)中の微量不純物分析では補正定量に必要なRSF値が示されていないので正確な定量分析は困難であると思われる。

本研究では新たにAl合金及びCo合金について、それぞれのマトリックスに対する各元素のRSF値を求めた。また、これまでに報告したFe, Ni, Cu, Ti, Ag, ZrおよびMgマトリックスでのRSF値については、放電ガス、放電セル、放電電流・電圧などの放電パラメータを統一した実験データを新たに求めた。ディスク試料のデータとしてはNiおよびTi合金標準物質を測定し、RSF値を算出した。これらのデータを比較し、内標準元素(例えばFe)に対して一元

化が可能であるか、検証した。一元化が可能となれば、標準物質（群）の入手できないマトリックスについても他のマトリックスのRSF値を用いることでGD-MS定量結果の正確さの向上が期待できる。

2. 実験

2・1 装置及び測定条件

実験にはサーモエレメンタル社製VG 9000二重収束型質量分析計を使用した。測定条件をTable 1に示した。グロー放電は定電流モード3mAで操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで1kVに調整した。放電セルはディスク試料用のMega flat cellを用い、いずれも絶縁用窒化ホウ素を介して液体窒素で冷却した。放電ガスには超高純度Ar (99.9999%)を用いた。ディスク試料の試料マスク(Ta製：陽極の一部)は内径12mmを用い、試料と陽極の絶縁には内径20mmのドーナツ型アルミナ板(Al_2O_3)を用いた。イオン電流値の検出・測定にはファラデーカップ(Faraday 検出器)およびデイリー光電子増倍管・パルス計数器(Daly 検出器)を用いた。各質量スペクトルは一定の質量範囲の60ポイントを低質量側から走査し、各ポイントでの積分時間はFaraday検出器では160ms、Daly検出器では200msとした。質量分解能($m/\Delta m$: 5% peak高さ)は

Table 1. Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer.

Mass spectrometer	Thermo Elemental VG 9000
Mass resolution	>4000 ($m/\Delta m$: 5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160ms/point
Glow discharge	Daly multiplier-pulse counting, 200ms/point
Discharge current	Constant current mode
Discharge voltage	3mA
Discharge cell	1000V
Discharge gas	Mega flat cell
Pre-sputtering time	Ar (99.9999%)
Sample mask	3.6ks(60min)
	12mm(inner diameter)

約4000に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、Arガスを導入し、イオン源チャンバーの圧力が安定した後、グロー放電を点灯し、3.6ks (60min)の予備放電を行った。内標準元素(Al, Co, Ni, Tiのいずれか)のイオン電流値に対する各元素のイオン電流値の比(IBR) $M^+/(Al^+, Co^+, Ni^+, Ti^+)$ のいずれかを求めた。各元素のIBR値はいずれも予備放電終了後、測定5回の平均値とした。

2・2 試料および試料前処理法

AlおよびCoマトリックスに対する各元素のRSF値算出のためにAl合金標準物質3種(SS5005-E, SAC1083: SS380-Y, Aluminum Company of America製), Co合金標準物質6種(NIST SRMs 1199および1200, MBH CRMs 12670, 14937, 14942およびX403)を使用し、それぞれの化学組成をTable 2およびTable 3に示した。また、Ti合金のディスク試料のRSF値の決定のために既報⁴⁾で使用したNIST SRMsなどのTi合金9種に加えて、6Al-4V系NIST SRMs 653, 654, 655, IMI 550, 679, 811, 829, チタニウム協会CRMs TO-2~T8-2など、合計23種を使用した。

試料表面の前処理は測定面をジルコニア研磨布#120を用いた乾式ベルト研磨により表面仕上げをした。エタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

Table 2. Chemical compositions of Al-based alloys Alcoa CRMs used for calculation of RSF values.

Element	Certified values, w (mass %)		
	Alcoa SS5005-E	Alcoa SAC1083	Alcoa SS380-Y
Mg	0.86	0.019	0.18
Si	0.16	12.54	8.85
Ti	0.027	0.12	0.11
Cr	0.021	0.0005	0.002
Mn	0.037	0.066	0.43
Fe	0.46	0.41	0.87
Ni	0.023	0.06	0.33
Cu	0.061	0.073	3.58
Zn	0.042	0.08	0.35
Al [*]	98.30	86.63	85.29

* : Not certified values

Table 3. Chemical compositions of Co-based alloys MBH and NIST SRMs used for calculation of RSF values.

Element	Certified values, w (mass %)					
	NIST 1199	NIST 1200	MBH 12670	MBH 14937	MBH 14942	MBH X403
B	-	-	-	0.0104	-	0.006
C	0.14 ^{*1}	0.40 ^{*1}	-	0.308	0.090	0.52
N	-	-	-	0.061	-	-
Al	-	-	-	1.38	0.18	-
Si	0.83	0.86	0.70	0.767	1.02	0.85
P	0.005 ^{*1}	0.015 ^{*1}	-	0.010	-	0.021
S	-	-	-	0.0158	-	0.022
Ti	<0.01 ^{*1}	0.03 ^{*1}	-	0.409	-	-
Cr	19.9	19.9	19.52	24.56	28.47	25.03
Mn	1.42	1.34	0.55	0.408	0.46	0.69
Fe	0.65	3.19	0.91	2.04	1.09	1.06
Ni	10.20	20.0	0.46	2.65	0.29	10.40
Cu	-	-	0.05	0.080	-	-
Nb	<0.02 ^{*1}	3.18	2.53	0.098	-	-
Mo	<0.02 ^{*1}	4.00	-	6.96	6.22	-
Sn	-	-	0.049	-	-	-
W	15.4	3.86	10.80	3.37	1.67	7.82
Co ^{*2}	51.6	42.0	64.43	56.87	60.51	53.58

* 1: Not certified values

Table 4. RSF values obtained by Faraday and Daly detectors for the Al matrix.

Element	CRMs	Ion Beam Ratio $\times 10^{-6}$	Certified values, w (mass %)	RSF	RSD (%)	Mean RSF (RSF _{x,Al})
²⁴ Mg	SS5005-E	9260	0.86	0.945	1.7	0.971
	SAC1083	220.7	0.019	0.994	1.5	
	SS380-Y	2170	0.18	0.973	3.7	
²⁸ Si	SS5005-E	1374	0.16	1.184	1.0	1.184
	SAC1083	116500(F)* ¹	12.54	1.242(F)	1.8	1.215(F)
	SS380-Y	87430(F)	8.85	1.187(F)	1.9	
⁴⁹ Ti	SS5005-E	688.5	0.027	0.399	1.6	0.380
	SAC1083	3560	0.12	0.389	2.8	
	SS380-Y	3660	0.11	0.352	1.1	
⁵⁵ Mn	SS5005-E	412.8	0.037	0.912	1.4	0.937
	SAC1083	789.1	0.066	0.965	0.8	
	SS380-Y	539.2	0.43	0.935	1.6	
⁵⁶ Fe	SS5005-E	6630	0.46	0.706	1.4	0.712
	SAC1083	6450	0.41	0.733	1.2	
	SS380-Y	14640	0.87	0.697	2.0	
⁶⁰ Ni	SS5005-E	218.8	0.023	1.069	3.2	1.040
	SAC1083	665.2	0.06	1.041	1.3	
	SS380-Y	3840	0.33	1.009	1.8	
⁶³ Cu	SS5005-E	195.3	0.061	3.177	1.7	3.308
	SAC1083	253.7	0.073	3.322	0.6	
	SS380-Y	12250	3.58	3.425	2.5	
⁶⁶ Zn	SS5005-E	130.2	0.042	3.281	2.2	3.385
	SAC1083	263.1	0.08	3.510	2.5	
	SS380-Y	1220	0.35	3.365	2.4	
²⁷ Al*	SS5005-E	-	98.31	=1		=1
	SAC1083	-	86.63	=1		
	SS380-Y	-	85.29	=1		

N=5

*: Not certified values. (F): Faraday detector used.

3. 実験結果および考察

3・1 相対感度係数 (RSF)

Table 1 に示した測定条件で Al 合金, Co 合金, Ni 合金および Ti 合金標準物質を測定し, 得られた各元素の IBR 値を用いて, RSF 値を次式により算出した。

$$RSF_{X,S} = (C_X/C_S) \times (I_S/I_X) \cdots \cdots (1)$$

ここで添字 X および S はそれぞれ分析元素および内標準元素 (Al, Co, Ni, Ti のいずれか), C および I はそれぞれ質量濃度 (mass%) および同位体比補正されたイオン電流値を表す。

3・1・1 Al マトリックス

Al 合金標準物質を測定して得られた IBR 値と表示値および各元素の Al マトリックスに対する RSF 値を Table 4 に示した。ただし, Cr については 1.083~1.442 とバラツキが大きく, 平均値を示していない。これら 3 種の試料は 1960 年代に作製されたものであるが, 表示値の与えられている元素については RSF 値の変動も小さかった。また, Al については Faraday 検出器および Daly 検出器の値を併記した。両者の値が若干異なる原因は両検出器の感度差によるものと考えられる。高純度アルミニウムの品質管理分析¹²⁾で RSF 値は図から Cr: 0.97, Fe: 0.99, Mn: 0.92, Co: 1.0 と読み取

Table 5. RSF values obtained by Faraday and Daly detectors for the Co matrix.

Element	Mean RSF (RSF _{x,Co})	
	Daly detector	Faraday detector
¹¹ B	1.363	-
¹² C	3.519	-
²⁷ Al	1.383	1.195
²⁸ Si	2.342	1.859
³¹ P	2.168	-
³² S	2.832	-
⁴⁸ Ti	-	0.579
⁵² Cr	-	2.090±0.107
⁵⁵ Mn	-	1.566±0.124
⁵⁶ Fe	-	1.147±0.075
⁵⁹ Co	=1	=1
⁶⁰ Ni	1.760	1.530±0.076
⁶³ Cu	4.825	-
⁹³ Nb	0.697	0.950
⁹⁵ Mo	-	1.103
¹⁸² W	-	1.743±0.129

れるが Mn 以外は大きく異なる値であった。

3・1・2 Co マトリックス

同様に Table 5 に Co マトリックスでの各元素の RSF 値を示した。高純度コバルト¹³⁾では RSF 値として Li: 1.53, Na: 1.83, K: 0.39, Cr: 2.14, Fe: 0.95, Ni: 1.72, Th: 1.24, U: 0.98 が示されている。放電パラメータ, 検出器などが若干異なるが, Cr, Fe および Ni についてよく一致した値が得られた。

3・1・3 Ni マトリックス

Ni マトリックスについては既報³⁾とほぼ同一の標準物質を測定した。ただし, 放電パラメータとして Ta マスクは

12 mmφのものを用い、放電電流・電圧は1000 V, 3 mAと他のマトリックスのものと同じにした。Table 6に実験で得られたRSF値および既報の結果⁵⁾を併記した。¹¹B, ¹²C, ²⁸Si, ³¹Pおよび³²Sでは両者の値が若干異なったが、それ以外の元素では大きな差は認められなかった

3・1・4 Tiマトリックス

Tiマトリックスについて、既報⁴⁾はピン試料に対するRSF値である。これらの実験に用いたものと同じのTi合金

Table 6. RSF values obtained by Faraday and Daly detectors for the Ni matrix.

Element	Mean RSF (RSF _{X,Ni})		Other Literature ⁵⁾
	Daly detector	Faraday detector	
¹¹ B	1.052	-	0.690
¹² C	2.373	-	1.924
²⁷ Al	0.902	0.766	0.736(F)
²⁸ Si	1.185	1.100	0.826
³¹ P	1.732	-	1.416
³² S	1.607	-	1.191
⁴⁸ Ti	0.319	0.339	0.281
⁵² Cr	-	1.454	1.485(F)
⁵⁵ Mn	1.100	1.035	1.122
⁵⁶ Fe	0.769	0.746	0.748(F)
⁵⁹ Co	0.775	0.643	0.653(F)
⁶⁰ Ni	=1	=1	=1
⁶³ Cu	4.121	-	3.321
⁹¹ Zr	0.421	-	0.369
⁹³ Nb	0.508	-	0.436
⁹⁵ Mo	0.862	0.872	0.862
¹⁸¹ Ta	-	0.909	0.935(F)
¹⁸² W	-	1.103	1.052(F)

標準物質に加えて、合計23種をNiマトリックスと同様に放電パラメータを1 kV-3 mA, Taマスクを12 mmφとして、測定した。結果をTable 7に既報⁴⁾のRSF値と併記して示した。既報では検出器ごとのRSF値ではなく、放電セルもピン試料用のMegaセルであることから、多くの元素で両者の値は差が見られた。

3・2 相対感度係数の一元化

各マトリックスにおいて、FeのRSF値を1に規格化し、それに対する分析元素のRSF値を再計算して、Table 8に

Table 7. RSF values obtained by Faraday and Daly detectors for the Ti matrix.

Element	Mean RSF (RSF _{X,Ti})		Other Literature ⁴⁾
	Daly detector	Faraday detector	
²⁷ Al	2.477	2.224	3.33
²⁸ Si	2.994	-	4.09
⁴⁸ Ti	=1	=1	=1
⁵¹ V	1.277	1.189	1.40
⁵² Cr	3.539	4.039	7.09
⁵⁵ Mn	2.477	-	-
⁵⁶ Fe	2.133	2.195	2.94
⁵⁹ Co	1.821	-	-
⁶⁰ Ni	3.235	-	5.12
⁶³ Cu	9.463	-	14.3
⁸⁹ Y	0.825	-	-
⁹¹ Zr	-	1.568	1.59
⁹³ Nb	1.326	1.415	-
⁹⁵ Mo	2.414	2.641	3.92
¹⁰⁵ Pd	4.689	-	-
¹¹⁹ Sn	5.380	6.344	8.89
¹⁸² W	3.723	-	5.64

Table 8. Normalized RSF values (Fe=1) of Al, Co, Ni, Ti, Cu and Fe matrix obtained by using Daly detector used.

Element	Al matrix	Co matrix	Ni matrix	Ti matrix	Cu matrix	Fe matrix	Mean±σ
B	-	1.188	1.368	-	-	1.141	1.232±0.120
C	-	-	3.086	-	4.263	3.507	3.618±0.596
(F)	-	3.206	-	-	-	-	3.206
Al	-	1.205	1.173	1.161	1.000	1.094	1.127±0.082
(F)	-	1.042	1.027	1.013	-	-	1.027±0.015
Si	1.663	1.581	1.542	1.404	1.531	1.822	1.585±0.101
(F)	1.706	1.621	1.474	-	1.537	-	1.591±0.141
P	-	2.160	2.252	-	2.375	2.421	2.302±0.119
S	-	2.469	2.089	-	2.638	2.458	2.414±0.231
Ti	0.539	-	0.415	0.468	-	0.405	0.457±0.061
(F)	-	0.505	0.454	0.456	-	-	0.472±0.029
V	-	-	-	0.598	-	0.541	0.570±0.040
(F)	-	-	-	0.542	-	-	0.542
Cr	1.772	-	-	1.659	1.713	-	1.715±0.057
(F)	-	1.822	1.949	1.840	-	2.034	1.911±0.099
Mn	1.316	-	1.431	1.161	1.384	1.497	1.358±0.128
(F)	-	1.365	1.387	-	-	-	1.376±0.016
Fe	=1	=1	=1	=1	=1	=1	=1
Ni	1.461	-	1.300	1.517	1.336	1.677	1.458±0.151
(F)	-	1.334	1.340	-	1.208	-	1.294±0.075
Co	-	-	1.007	0.854	0.889	1.014	0.941±0.082
(F)	-	0.872	-	-	-	-	0.872
Cu	4.646	-	5.359	4.436	3.257	5.152	4.570±0.823
(F)	-	-	-	-	3.356	-	3.356
Zn	4.754	-	-	-	3.948	3.886	4.196±0.484
(F)	-	-	-	-	3.678	-	3.678
Zr	-	-	0.548	-	-	0.565	0.557
(F)	-	-	-	0.714	-	-	0.714
Nb	-	-	-	0.622	-	0.621	0.622
(F)	-	0.608	0.681	0.645	-	-	0.645±0.037
Mo	-	-	1.121	1.132	-	0.999	1.084±0.074
(F)	-	1.171	1.177	1.272	-	-	1.207±0.057
Sn	-	-	-	2.522	-	2.407	2.465
(F)	-	-	-	2.890	-	-	2.890
W	-	1.520	-	1.745	-	1.276	1.514±0.235
(F)	-	-	1.479	-	-	-	1.479

(F): Faraday detector used.

示した。Feは未発表のデータで他のマトリックスと同様な条件で測定されたものである。また、分析元素濃度が高く、Faraday検出器で測定された場合は、Faraday検出器で測定されたFeのRSF値で規格化した。Faraday検出器のFeのRSF値がない場合はDaly検出器で得られたFeのRSF値を用いた。

鉄鋼中のトランプエレメント分析においてRSF値の精確さの指標として用いた、鉄鋼認証標準物質28試料を測定して得られたCrのRSF値の変動は相対標準偏差(RSD%)で表して3.75%であった。本報告では同一マトリックスでなく、濃度なども異なるので、この値を少し広げて~7.5%とした。実験で求めた各元素のRSF値のRSDがこの値を満足すれば、一致/不一致の判断基準となると思われた。Table 8を見ると、5種類のマトリックスについて、Feで規格化した分析元素のRSF値でこの値を満足するものはAl (7.3%; Faraday検出器, 1.4%; Daly検出器), Si (6.4%; Daly検出器), P (5.2%; Daly検出器), V (7.0%; Faraday検出器), Ti (6.1%; Faraday検出器), Cr (3.3%; Faraday検出器, 5.2%; Daly検出器), Mn (1.2%; Faraday検出器), Ni (5.8%; Faraday検出器), Nb (5.7%; Faraday検出器), Mo (6.8%; Faraday検出器, 4.7%; Daly検出器)であった。Faraday検出器による測定の方の変動が小さいことが分かる。また、両検出器間でRSF値の差が小さかったのは相対誤差で表わして、Si (0.4%), Ti (3.1%), Mn (1.3%)であり、両検出器ともRSF値のRSDが良好であったCrは両者の差が10.2%となり、使用する検出器毎のRSF値の適用が必要であると思われた。

これらのことから、例えば、けい素あるいはけい素を主成分とする物質・材料の分析において、SiのRSF値を1に規格化して分析元素のRSF値を求め、それらを用いて補正定量する場合、相対誤差10%以内で定量分析が行なえる可能性を示唆している。

4. 結言

グロー放電質量分析法において、どのようなマトリックスについても、ある内標準元素に対する分析元素の相対感度係数(RSF)値の一元化が可能であるか、について検証した。すなわち、放電ガス、放電セルおよび放電パラメータを限定して各種マトリックスについてRSF値を求めた。さらに内標準元素としてFeを選択し、Feマトリックスに対

するRSF値として再計算し、それらを比較した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) Alマトリックスに関して、 $RSF_{X,Al}$ 値が文献値¹²⁾と一致した元素はMnのみであり、ほとんどの元素について大きな差が見られた。

(2) Coマトリックスに関して、 $RSF_{X,Co}$ 値でCr, FeおよびNiについて良く一致した値が得られた。

(3) Niマトリックスに関して、既報⁵⁾と比較してB, C, Si, PおよびSでは両者の値が若干異なったが、それ以外の元素では大きな差は認められなかった。

(4) Tiマトリックスについては、既報⁴⁾と試料形状、使用した検出器および放電パラメータも異なることから、多くの元素で両者の値は差が見られた。

(5) 5種類のマトリックスについて、Feで規格化した、各マトリックスにおける分析元素のRSF値はかなり良く一致した。それらの値の相対変動係数は大きい元素のWで15%, Cuで18%, 小さい元素のCrで5%程度であった。

以上示したように、Feに対するRSF値を用いることで標準物質(群)が整備されていない材料・物質、例えば、けい素あるいはけい素を主成分とする物質・材料の分析において、SiのRSF値を1に規格化して分析元素のRSF値を再計算し、それらを用いて補正定量することで相対誤差10%以内の定量分析の可能性があることが示された。

文 献

- 1) A.P.Mykytiuk, P.Semeniuk and S.Berman: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13** (1990), 1.
- 2) W.Vieth and J.C.Hunke: *Spectrochim. Acta*, **46B** (1991), 137.
- 3) S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 526.
- 4) S.Itoh, F.Hirose, S.Hasegawa and R.Hasegawa: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 664.
- 5) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 529.
- 6) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 7) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 53.
- 8) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **51** (2002), 261.
- 9) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *Bunseki Kagaku*, **53** (2004), 569.
- 10) S.Itoh and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 289.
- 11) N.Okamoto, T.Saka and M.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 193.
- 12) L.F.Vassamillet: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **4** (1989), 451.
- 13) T.Obata, S.Maeda, R.Goto and M.Masuda: *Bunseki Kagaku*, **43** (1994), 697.