
誘導結合プラズマ発光分析法によるファインセラミック中不純物の分析

Determination of Impurities in Fine Ceramics by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

岡野 輝雄 (Teruo Okano) 藤本 京子 (Kyoko Fujimoto) 松村 泰治 (Yasuharu Matsumura) 針間矢 宣一 (Sen-ichi Harimaya)

要旨：

ファインセラミック中不純物の分析に誘導結合プラズマ発光分析法(ICP 発光分析法)を適用し、多元素同時定量可能な分析法を確立した。窒化ホウ素と窒化アルミニウムは酸加圧分解で、ジルコニアはアルカリ融解法により分解した。アルカリ融剤を多量に含むジルコニア試料溶液の測定には、マイクロインジェクション法とバックグラウンド補正を併用して、試料導入系での詰りを抑制するとともに、検量線の一元化を図った。いずれの方法も0.001%ないしは ppm レベルまでの微量分析法としてファインセラミックの原料および製品の品質管理に活用されている。

Synopsis：

ICP-AES has been applied to the simultaneous determination of impurities in fine ceramics. Boron nitride and aluminum nitride were digested by acid pressure decomposition in Teflon vessels. Zirconium oxide was decomposed by fusion with the mixture of sodium carbonate and sodium borate. A micro-injection technique enables the measurement of these high salt containing solutions without clogging, and permits the use of a single calibration curve with background correction. The proposed method, whose lower limit of determination is as low as ppm concentrations, is useful for the quality control of raw materials and products.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

誘導結合プラズマ発光分析法によるファインセラミックス中不純物の分析*

川崎製鉄技報
21 (1989) 2, 113-118

Determination of Impurities in Fine Ceramics by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry



岡野 輝雄
Teruo Okano
技術研究本部 計測・物性研究センター 主任
研究員



藤本 京子
Kyoko Fujimoto
技術研究本部 計測・物性研究センター



松村 泰治
Yasuharu Matsumura
技術研究本部 計測・物性研究センター 主任
研究員



針間矢 宣一
Sen-ichi Harimaya
川鉄テクノリサーチ
(株) 総合検査・分析センター 技術部長

1 緒 言

ファインセラミックスは高強度、耐熱性、耐食性などの優れた特性を有し、構造用材料、電子材料、工具などの用途で広く注目を集めている。従来のセラミックスと異なり、ファインセラミックスはその特性向上のために高純度化が図られ、素材・製品の組成も厳密に管理されている。そのため商業生産においてはもちろん、製品開発スタートの時点から、原料の選定、あるいは製造工程のチェック等で分析技術の果たす役割は大きい。特に研究開発の初期の段階では、不純物成分と製品特性の関係が明確でないため、いきおい多成分の分析が必要となる。したがって、従来の1元素ずつしか測定できない化学分析法あるいは原子吸光分析法では研究開発のスピードに対応するのは容易ではない。これに対し、誘導結合プラズマ発光

要旨

ファインセラミックス中不純物の分析に誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP 発光分析法) を適用し、多元素同時定量可能な分析法を確立した。窒化ホウ素と窒化アルミニウムは酸加圧分解で、ジルコニアはアルカリ融解法により分解した。アルカリ融剤を多量に含むジルコニア試料溶液の測定には、マイクロインジェクション法とバックグラウンド補正を併用して、試料導入系での詰りを抑制するとともに、検量線の一元化を図った。いずれの方法も 0.001% ないしは ppm レベルまでの微量分析法としてファインセラミックスの原料および製品の品質管理に活用されている。

Synopsis:

ICP-AES has been applied to the simultaneous determination of impurities in fine ceramics. Boron nitride and aluminum nitride were digested by acid pressure decomposition in Teflon vessels. Zirconium oxide was decomposed by fusion with the mixture of sodium carbonate and sodium borate. A micro-injection technique enables the measurement of these high salt containing solutions without clogging, and permits the use of a single calibration curve with background correction. The proposed method, whose lower limit of determination is as low as ppm concentrations, is useful for the quality control of raw materials and products.

分析法 (ICP 発光分析法) は、高感度で、しかも多元素が同時に定量できるという特長をもっており、その有用性は大きい。また、鉄鋼と異なりファインセラミックスも含めて一般に新素材の場合には、標準試料がほとんど整備されていないが、ICP 発光分析法では合成溶液で標準化が可能なのも大きなメリットである。

一方、セラミックスは耐食性に優れているため、原料から中間製品、最終製品にいたるまで完全に溶液化することは容易ではなく、しかも従来の化学分析法で用いられている分解法が、そのまま ICP 発光分析法に適用できるわけではない。特に、高純度なファインセラミックスでは、試料分解の際の汚染にも十分な注意が必要であり、分析対象となるセラミックスに最適な分解法を見出すことが大きな課題であった。同時に、共存元素やバックグラウンドの影響の抑制など ICP 発光分析法特有の問題にも対処が必要である。

本報では、当社がすでに製品化している窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、ジルコニア (ZrO₂) に対象を絞り、ICP 発光分析法による微量不純物の定量方法について報告する。

* 平成元年2月9日原稿受付

2 実 験

2.1 装置および器具

ICP 発光分析装置は ICPQ100 常圧多元素同時分析型（島津製作所製）および ICPS100 V 真空波長走査型（島津製作所製）を用いた。測定条件を Table 1 に示す。試料の分解は、加圧酸分解ではテフロン分解容器（パール社製、内容積 30 ml）を用い、 ZrO_2 の融解にはガラスビード作製装置 TR-Autobead 1000 M（竹田理化学工業製）を使用した。

Table 1 Operating conditions of ICP-AES

	ICPQ 100	ICPS 100V
RF power (kW)	1.2	1.2
Coolant gas flow (l/min)	11	15
Plasma gas flow (l/min)	1.0	1.5
Carrier gas flow (l/min)	1.0	1.0
Purge gas flow (l/min)	—	4.0
Observation height (mm)	16	13

2.2 試 薬

各元素の標準溶液の原液は和光純薬製原子吸光用 1000 $\mu\text{g/ml}$ 溶液を用いた。ホウ酸、炭酸ナトリウムはメルク社製 suprapure、ホウ酸ナトリウムはメルク社製 spectromelt を、バックグラウンド補正用の ZrO_2 にはジョンソンマッセイ社製を使用した。その他、酸および試薬はすべて特級品を用いた。

2.3 試料溶液の導入および測定法

ICP への試料溶液の導入は BN および AlN に対しては従来の連続噴霧法を用いたが、 ZrO_2 の場合のように融剤を多量に含む濃度の高い試料溶液の測定には、既報¹⁾のマイクロインジェクション法を適用した。Fig. 1 の操作概要に示すように、テフロン製サンプリングカップにマイクロピペットで一定量の試料溶液を採り、吸引、噴霧する。この時、試料溶液の拡散を防ぐために試料溶液と洗浄液との間に空気分節を作った。なお、発光シグナルの測定には、再現性に優れ、マトリックス共存量や異常ピークの影響の小さいピーク面積積分法を用いることにした。

2.4 試料分解法

ファインセラミックス試料の分解法としていくつかの方法が報告²⁾されているが、大別すると酸分解法と融解法に分けられる。ファインセラミックスの場合は、微量成分の定量が必要となるので、不純物含有量が少ない酸分解法が望ましい。しかし、セラミックスは一般に難分解性であり、通常の開放系での酸分解では分解困難な場合が多いため、テフロン加圧分解容器 (Fig. 2) により加圧下で加熱分解した。この方法では容器や環境からの汚染も受けにくいというメリットもある。加圧分解法でも分解できない場合には融解法を用いた。

加圧分解の条件は、加熱温度を 150°C、加熱時間を 11 時間（一晚）とした。また、 ZrO_2 では多数の試料を同時にしかも自動で融解するために、蛍光 X 線用のガラスビード作製装置を用い、まず、

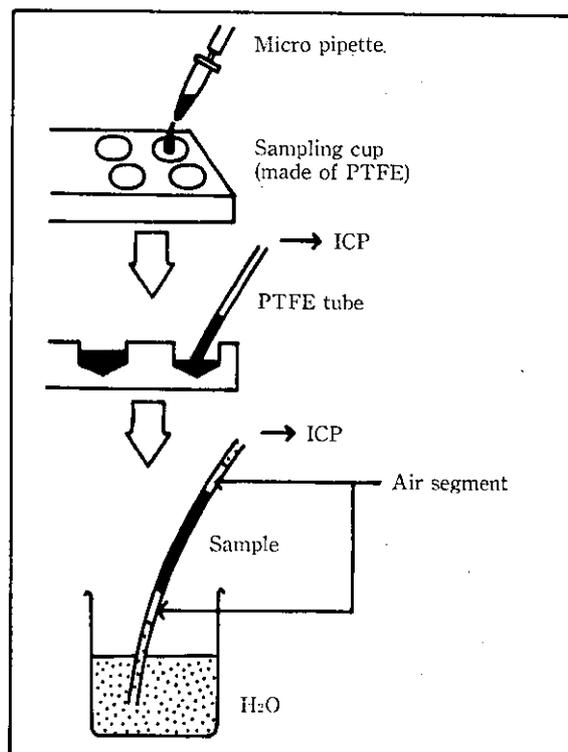


Fig. 1 Introduction of sample solution with microinjection technique

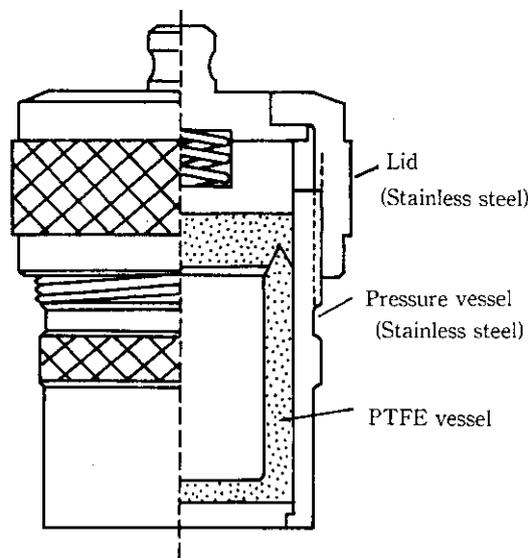


Fig. 2 Sample decomposition vessel (Parr pressure bomb)

860°C で 10 分間静置後、900°C に温度を上げ溶解を目視で確認してから 1000°C で傾動、回転させ、試料を完全に溶解した。

3 結果および考察

3.1 試料分解について

BN は熱フッ化水素酸によって分解できることが報告³⁾されている。そこで、テフロン加圧分解容器を用いて H_2SO_4+HF , $HCl+$

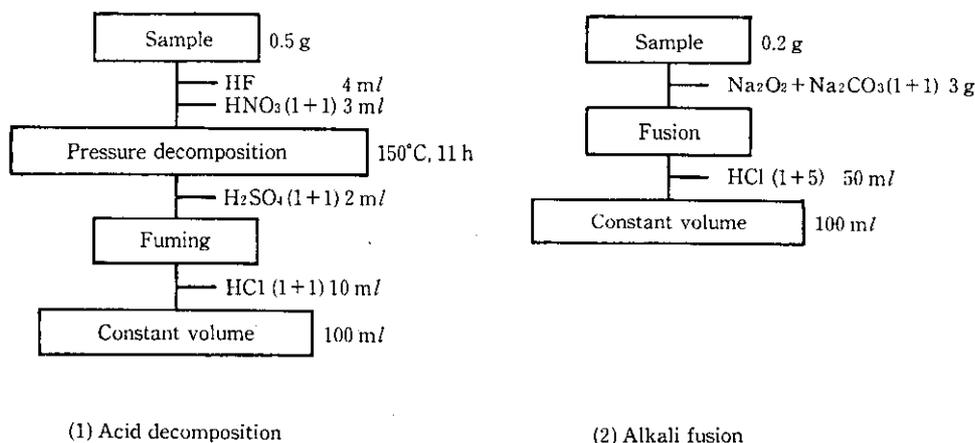


Fig. 3 Decomposition procedure for boron nitride

HF, HNO₃+HF 系で検討を行った。その結果 HNO₃+HF 系で完全に分解できることがわかった。ただし、この分解法では揮散しやすい Si, B の分析には Na₂O₂+Na₂CO₃ によるアルカリ融解法を採用した。BN の分解操作の概要を Fig. 3 に示す。

AlN の分解にはこれまで Na₂CO₃+H₃BO₃ 融解法, H₃PO₄+H₂SO₄ 分解法が、最近では HCl あるいは H₂SO₄ による加圧分解法などが報告されている。常圧では AlN はアルカリ処理以外はほとんど分解しないし、HF を用いると、フッ化アルミニウムが析出する。そこで、HCl+HNO₃, H₂SO₄+HNO₃ を用いた加圧分解法を検討したが、HCl+HNO₃ 法では加圧分解容器外側のステンレスの腐食が認められたので H₂SO₄+HNO₃ 法を用いることにした。また、一部の試料では完全に分解できず、残さを生じたので、その場合は残さを Na₂CO₃+H₃BO₃ で融解することにした。AlN の分解操作の概要を Fig. 4 に示す。

ZrO₂ に関しては、JCRS (日本セラミックス協会) 規格法ではジルコンサンド分解法として Na₂CO₃+H₃BO₃ 融解法が採用されており、HF および H₂SO₄ 分解法を適用した報告もある⁹⁾。しかし、前者の方法では高純度 ZrO₂ は完全に分解できず、また後者の酸分解でも製法、組成などによっては分解できないことがある。そこで、ZrO₂ およびその原料であるジルコン (ZrO₂·SiO₂) 試料を完全に分解し、溶液化するためにアルカリ融解法⁹⁾ を検討した。融剤として分解力の強さの点からは、Na₂O₂ が考えられたが、Na₂O₂ は高純度のものが得にくく、Ca, Al 等の空試験値が高くなるため微量成分の分析を目的とする場合は適当でない。そこで、空試験値を下げるために、ホウ酸系融剤として H₃BO₃, Na₂B₄O₇ を使い、さらに融成物の抽出を容易にするために Na₂CO₃ を添加して検討を行った。Na₂CO₃+H₃BO₃ では融剤量 5 g 以下では配合比を (3+1)~(1+3) まで変化させても融解できなかった。一方、Na₂B₄O₇ 4 g 以上および Na₂CO₃+Na₂B₄O₇ (1+4)~(3+2) 5 g では試料の融解は完全であった。しかし、ホウ酸系融剤が少ないほど、融成物の抽出は容易で、Na₂CO₃+Na₂B₄O₇ (3+2) 5 g の場合に試料の融解が完全で、融成物の抽出も良好であった。なお、融成物の溶解、抽出は Zr の加水分解の抑制と Na₂B₄O₇ の溶解度を考慮して、H₂SO₄ (1+1) 10 ml, HCl (1+1) 45 ml を使い、白金皿ごと浸漬して加熱溶解した。アルカリ融解法による ZrO₂ の分解操作の概要を Fig. 5 に示す。なお、酸分解法について検討した結果では、HF と H₂SO₄ による加圧分解で ZrO₂ の分解は可能であったが、安定化ジルコニアのように Y 含有量の高い試料では YF の沈殿が生成し、また SiO₂ を多量に含むジルコンサンドは分解できなかった。

各種分解方法の検討結果のまとめを Table 2 に示す。

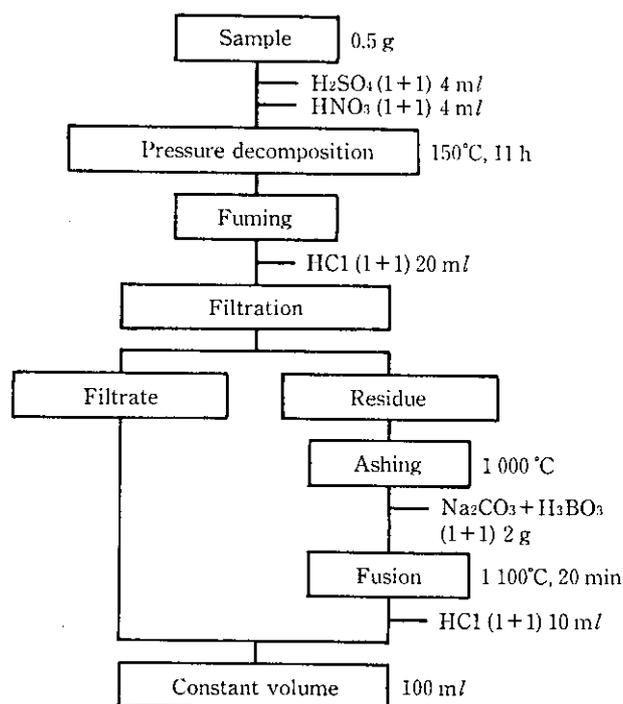


Fig. 4 Decomposition procedure for aluminum nitride

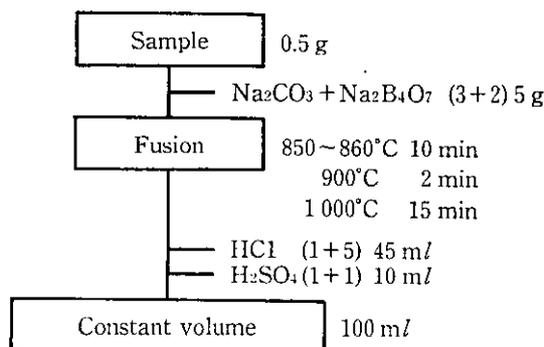


Fig. 5 Decomposition procedure for zirconium oxide

Table 2 Comparison of decomposition methods

Decomposition condition			Result		
Reagents	Ratio	Quantity	BN	AlN	ZrO ₂
Na ₂ CO ₃ + H ₃ BO ₃	3+1	2~5 g	—	—	×
	2+1	2~5 g	—	—	×
	1+1	2~5 g	△	○	×
	1+2	2~5 g	△	—	×
	1+3	2~5 g	△	—	×
Na ₂ B ₄ O ₇		2~3 g	—	—	×
		4~5 g	—	—	△
Na ₂ CO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇	1+4	5 g	△	—	△
	1+3	5 g	△	—	△
	1+2	5 g	△	—	△
	3+2	5 g	○	—	○
	2+1	5 g	○	—	×
Na ₂ O ₂ + Na ₂ CO ₃	1+1	3 g	○	—	—
H ₂ SO ₄ (1+1) + HF	1+3	4 ml	△	—	○
H ₂ SO ₄ (1+4) + HF	2+3	5 ml	△	—	—
HCl(1+1) + HF	1+3	8 ml	×	—	—
HNO ₃ (1+1) + HF	3+4	7 ml	○	—	—
HCl + HNO ₃	1+1	8 ml	—	○	—
HNO ₃ + H ₂ SO ₄	1+1	8 ml	—	○	—

Note. ○: good, △: fair, ×: bad

3.2 測定条件

各セラミックスについて測定対象とした元素の測定波長を Table 3 に示す。BN, AlN の場合は通常鉄鋼中の元素の測定に用いる波長でマトリックスである B, Al スペクトルの重なりはなかった。

Table 3 Analytical lines

Element	Wave length (nm)	Interference*1
Fe	259.94	Al, Zr (B. G. increase)
Si	251.61	Mo 251.61 (0.011) Al, Zr (B. G. increase)
Mn	257.61	
Ni	231.60	
Cr	267.72	Nb 267.78 (<0.001)
Ca	393.37	
Mg	279.55	
Ti	334.94	Nb 334.91 (<0.001)
Al	396.15 (BN) 308.21 (ZrO ₂)	Zr 396.15
V	311.07 (BN, AlN) 309.37 (ZrO ₂)	
P	178.29 (ZrO ₂)	
Cu	327.40 (AlN)	
Y	371.03 (ZrO ₂)	
Hf	264.14 (ZrO ₂)	

*1(): correction factor

しかし、B がマトリックスの場合はいずれの元素もバックグラウンドの変化が認められなかったのに対し、Al マトリックスでは Fe, Si などでバックグラウンドの増加が認められた。また、BN, AlN いずれの場合もマトリックスの有無により粘性あるいは表面張力が異なるなどの理由でプラズマへの試料導入効率に変化し、検量線勾配が異なるので、検量線溶液には BN の場合は H₃BO₃ を、AlN の場合は金属 Al を溶解して添加しマトリックスを試料溶液とマッチングさせた。

一方、ZrO₂ の場合は、Fe, Y, Ti, Mg, Ca に対してはスペクトルの重なりの影響はなかったが、鉄鋼分析に用いられる AlI 396.15 nm は Zr ピークと完全に重なるため、近接線の妨害もなく感度も良好な AlI 308.21 nm を使用した。また、SiI 251.61 nm では近傍に

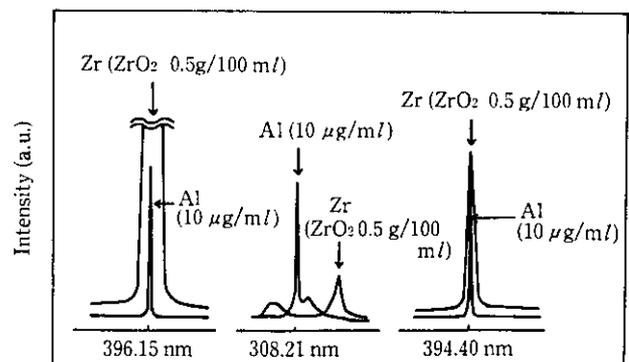


Fig. 6 Interference of zirconium on aluminum lines

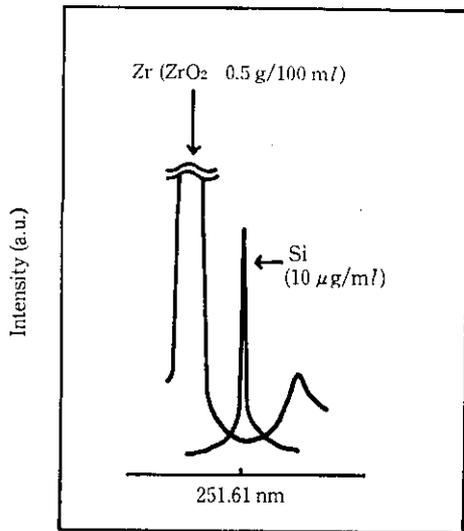


Fig. 7 Interference of zirconium on silicon line

Zr 251.67 nm のピークがあり、Si ピークとは分離できるものの、Zr 量の増加に伴い、そのテーリングによるバックグラウンドの増大が認められたので補正が必要であった (Fig. 6 および 7)。

3.3 マイクロインジェクション法の適用

BN, AlN は酸分解あるいは酸分解後に少量の融剤で残さ処理を行うだけなので試料溶液中の塩濃度が低いため、通常の連続噴霧法による測定法が適用できる。しかし、ZrO₂ の場合は試料溶液中に多量の塩が共存するので、通常の測定法では ICP のネブライザー、チューブの詰り、トーチ先端への焼き付きなどを生じ、連続して測定すると発光強度が著しく低下する。一方、希釈して塩濃度を下げれば、それだけ相対感度が低くなる。そこで、少量の溶液が測定できるマイクロインジェクション法を適用して、高濃度塩溶液を直接分析した。発光強度および再現性に及ぼす試料溶液注入量の影響を Fig. 8 に示す。試料溶液注入量 300 μl では連続噴霧法に近い発光強度を示し、測定精度も相対標準偏差で 1% 以下と連続噴霧法にほぼ匹敵する精度が得られた。この注入量では、塩 (試料) 濃度が 5~10% の濃厚溶液でも導入系に詰り、焼き付きなどは見られず、連続して測定できた。ところで 3.2 で述べたように、ICP 分析では通常の連続噴霧法を用いるとマトリックスの量、種類等により測定元素の発光強度が変化する。この原因として試料溶液の粘性など、物理的要因に基づく吸い上げ速度と噴霧効率の変化およびプラズマ中での測定元素への化学干渉、励起干渉、分光干渉等が挙げられる。しかし、マイクロインジェクション法では、発光強度を全積分して注入した溶液中の元素の総量を求めると、塩類の共存による吸い上げ速度の変動の影響は抑制することができる。また、噴霧効率に関しても通常法に比べてその影響は小さく、添加する融剤、酸量を一定にすれば問題とはならない。一方、分光干渉に関してはマトリックスによる妨害のない最適分析線の選択とバックグラウンド補正により消去できる。したがって検量線溶液には融剤、酸のみを添加し、ジルコニア、ジルコン中の Zr 相当量の高純度 ZrO₂ を含むバックグラウンド溶液を併行分析して、Zr によるバックグラウンドを補正すれば、検量線の一元化が可能である。Fig. 9 にインジェクション法にバックグラウンド補正を併用した場合の Al 検量線の例を示すが、マトリックスである Zr の有無によらず 1 本になっていることがわかる。この結果、ジルコニアとジルコンが Zr 量にかかわらず 1 本の検量線で分析できるようになり、分析操作の簡便化

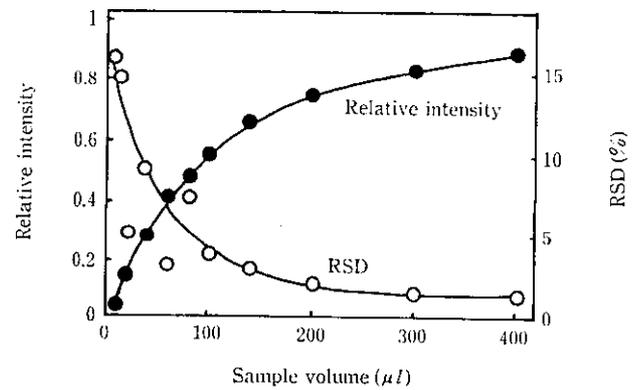


Fig. 8 Effect of sample injection volume on signal intensity and relative standard deviation (RSD) for P 178.29 nm

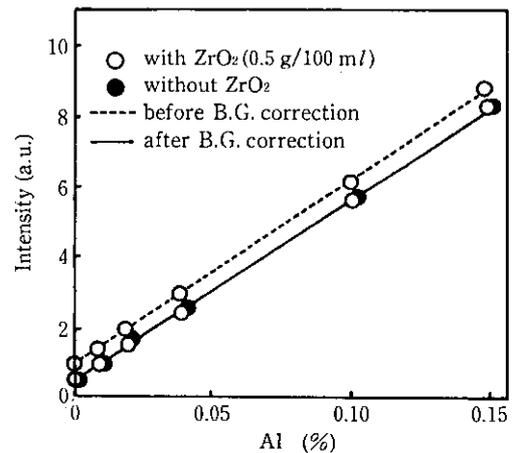


Fig. 9 Matrix effects on calibration curves for Al 308.29 nm

を達成した。

ただし、インジェクション法は連続噴霧法に比べてシグナルピーク積分強度に対するバックグラウンド積分強度の割合が大きいため SB 比が悪いことや、マトリックスあるいは元素の測定波長によっては励起干渉の影響を大きく受けるなどの問題もあるため、適用対象を拡大する場合には十分な検討が必要である。

3.4 実試料の分析結果

BN, AlN および ZrO₂ 試料を Fig. 3~5 にしたがって分解処理し分析した。定量結果を Tabl 4, 5 および 6 に示す。いずれも 0.001% オーダーまで良好な精度が得られていて、元素によっては ppm レベルも定量できる。また、ZrO₂ 分析においては微量成分ではない Hf の定量結果も示したが、良好な精度が得られている。これまで Zr と Hf は化学的性質が類似しているため化学的手法による分離・定量には長時間を要し、精度も悪かった。一方、ICP 発光分析では複雑な前処理操作で分離しなくても Zr マトリックス中の Hf の測定が可能である。しかし、従来の連続噴霧法による測定法では検量線に試料量に応じたマトリックスを添加する必要があり、しかも、Hf を含まない高純度 Zr の入手が容易ではないため正確な定量は困難であった。これに対し、マイクロインジェクション法では検量線にマトリックスを添加する必要がないため、バックグラウンドを補正すれば、Zr マトリックス中 ppm レベルの Hf が容易に精度よく定量できることがわかった。なお、バックグラウンド補正用の高純度 ZrO₂ にも、やはり、Hf が含まれている恐れがあっ

Table 4 Analytical results for boron nitride samples

(%)

Sample		Si	Mn	Al	Ti	Cr	Fe	Ca	Mg
A	\bar{x}	0.008	<0.0001	0.0018	0.0050	<0.0001	0.0051	0.0090	0.0016
	σ	0.0005	—	0.0001	0.0002	—	0.0004	0.0001	0.0001
B	\bar{x}	0.020	0.0003	0.0130	0.0001	0.0004	0.0065	0.0066	0.0004
	σ	0.0004	0.0000	0.0012	0.0000	0.0001	0.0012	0.0003	0.0001

Note (1) $N=5$

Table 5 Analytical results for aluminum nitride samples

(%)

Sample		Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Ca	Mg	Co	Fe	Nb
A	\bar{x}	0.0029	0.0005	0.0005	0.0006	0.0012	0.0038	0.0001	0.0020	0.0020	0.0001
	σ	0.0006	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	—	0.0001	0.0004	—
B	\bar{x}	0.173	<0.0001	0.0017	0.0020	0.0035	0.0049	0.0030	0.0002	0.127	0.0001
	σ	0.0042	—	0.0003	0.0015	0.0000	0.0003	0.0001	0.0001	0.0033	—

Note (1) $N=5$

Table 6 Analytical results for zirconium oxide samples

(%)

Sample		Hf	Y	Si	Al	V	P	Ti	Ca	Mg	Fe
A	\bar{x}	1.673	0.0024	0.0051	0.0021	0.0005	0.0007	0.022	<0.0001	<0.0001	0.083
	σ	0.001	0.0001	0.0005	0.0003	0.0001	0.0001	0.0007	—	—	0.002
B	\bar{x}	1.653	0.0007	0.011	0.0071	0.0006	<0.0001	0.015	0.0088	0.0023	0.0020
	σ	0.014	0.0001	0.001	0.0009	0.0002	—	0.0004	0.0007	0.0004	0.0003

Note (1) $N=5$

たので、Hf の測定には波長走査型の ICPS 100 V を使用し、Hf 測定波長の近傍でのバックグラウンドシグナルを差し引いて積分強度を補正した⁷⁾。この方法で市販の純度表示 99.9% の ZrO_2 試薬を分析したところ 1.5% 以上の Hf を含むことがわかった。また、バックグラウンド測定用の高純度 ZrO_2 (不純物表示 max. 10 ppm) 中にも約 80 ppm の Hf が含まれていることがわかった。

AlN, ZrO_2 の実試料分析において当初、Fe 定量値が大きくばらついたので原因を調べたところ、融解に使用した白金のつぼおよび白金皿からの汚染によるものであることがわかった。白金のつぼには 0.1% 程度の不純物が含まれているという報告もあり⁸⁾、特に Fe 含有量の高い試料を処理した後はその影響が大きく、二硫酸カリウム-熱塩酸洗浄でも空試験値がなかなか低下しない場合もあるので、専用のつぼを用いた。また、逆にシンタリング不足の場合には Fe, Ni などが白金と合金化し低値を示すこともあり、温度・時間の設定が重要であることもわかった。

4 結 言

ICP 発光分析法によるファインセラミックス中不純物の多元素同時定量法を確立した。

- (1) BN はテフロン加圧容器内で HNO_3+HF により分解し、ホウ酸を添加した検量線溶液を用いて測定した。ただし、Si (B) は一部揮散するため $Na_2O_2+Na_2CO_3$ による融解処理法を用いた。
- (2) AlN の分解には $H_2SO_4+HNO_3$ による加圧分解法を適用した。検量線溶液には金属 Al を溶解して添加することによりバックグラウンドの影響を抑制した。また、一部の試料で生じた残さは $Na_2CO_3+H_3BO_3$ により融解して完全に溶液化した。
- (3) ZrO_2 は $Na_2B_4O_7+Na_2CO_3$ で融解後、マイクロインジェクション法を適用し、多量の融剤を含む濃厚溶液の直接連続測定と検量線の一元化を達成した。本法により、従来困難であった Zr 中の Hf の定量が容易となった。
- (4) 分解法の確立およびマイクロインジェクション法の開発・適用によりセラミックス中不純物が 0.001% ないしは ppm のオーダーまで正確に定量できた。

参 考 文 献

- 1) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治, 針間矢宜一: 分析化学, **35** (1986) 8, 651
- 2) 多田格三: セラミックス, **19** (1984) 7, 598
- 3) O. Glemser and H. Haesefer: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **279** (1955), 141
- 4) 林 勝, 遠藤 博: 分析化学, **37** (1988) 11, T202
- 5) 石塚紀夫, 上義義則, 柘植 明: 分析化学, **34** (1985) 8, 487
- 6) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治, 針間矢宜一: 鉄と鋼, **71** (1985) 5, S416
- 7) 藤本京子, 岡野輝雄, 松村泰治: 日本分析化学会第34年会講演要旨集, (1985), 2C08
- 8) 石塚紀夫: プラズマスペクトロスコピー, **8** (1988) 2, 48