

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法による 鋼中微量成分の直接分析技術

Direct Determination of Trace Elements in Steel by Laser Ablation/ICP-MS

石田 智治 ISHIDA Tomoharu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)
秋吉 孝則 AKIYOSHI Takanori JFE テクノリサーチ 副部長((社)日本鉄鋼連盟 標準化センター事務局)
城代 哲史 KINOSHIRO Satoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)

要旨

母材成分と同一組成の微粒子を安定的に生成させるレーザー気化(LA)技術を、鉄鋼試料の直接分析に適用した。生成微粒子を誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)に導入するLA-ICP-MSにより、鋼中微量成分(B, As, Sb, Pb)の定量を試みた。鉄鋼認証標準物質を用いて開発したLA-ICP-MSの分析特性を調査した結果、これら4元素について、精度・感度・正確さの観点から鋼中に $\mu\text{g/g}$ の濃度で存在する微量成分の直接分析に適用可能であることを確認した。本法では、溶液試料を対象としたICP-MSやフレイムレス原子吸光法と比較して、微量成分の分析時間を大幅に削減可能である。

Abstract:

Elemental fractionation (non-stoichiometric generation of vapor species) can be canceled with repeated laser irradiation in an adequate area without vacant space by a developed laser ablation (LA) system. Particles generated with this system were induced to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative determination of trace elements (B, As, Sb, Pb) in steel samples. Analytical performance of the developed LA-ICP-MS was investigated with standard reference materials of iron. The analytical results showed that this method has sufficient precision, sensitivity and accuracy for the analysis of steel samples in the $\mu\text{g/g}$ level concentration of trace elements. This system can reduce much time for the determination of trace elements compared with solution ICP-MS or electrothermal vaporization AAS.

1. 緒言

鉄鋼分析ではスパーク放電発光分析法や蛍光X線分析法などの機器分析から滴定法などの湿式分析まで、多岐にわたる手法が利用されている。一般的には、分析感度と分析所要時間は相反する関係にあり、目的や必要性に応じて使い分けがなされる。たとえば、固体試料を直接分析できる機器分析法は迅速性に優れていることから、金属の製造プロセスにおける工程管理分析法として広く利用されているが、微量成分の分析には感度が不足しているため、より高感度に分析を行う場合には誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)や電気加熱原子吸光法が用いられる。一方、これらの高感度な分析手法は溶液試料を対象としており、固体試料を溶解させる必要があることから、分析所要時間が長い。製造現場において求められる感度と迅速性の両ニーズを満たすには、新たな要素技術を利用する必要があり、その1つとしてレーザー気化(LA)法が着目されている。

LA法では試料を溶液化する代わりに固体試料に直接レーザー照射を行い、試料の一部を微粒子化する。生成した気化微粒子を分析装置に搬送して直ちに分析できるため、溶液化する場合と比較して前処理に要する時間を大幅に短縮できる。これをICP-MSに適用したLA-ICP-MSは、Grayの研究¹⁾の後、数多くの報告がなされてきた^{2,3)}。古くから知られる問題点として、(1)生成した微粒子と母材試料とで化学組成が異なる選択蒸発の問題⁴⁾、(2)気化微粒子の量と安定性の問題があげられる。また、近年では生成微粒子の大きさの違いによりプラズマ中での励起効率が異なることが明らかとなった⁵⁾。このような問題を解決するためにレーザーの種類を含めたエネルギー照射手段については多くの研究例が報告されており、特に最近では短波長レーザーを利用したLAの有効性についての報告も多い^{6~10)}。しかしながら、これらの方法を鉄鋼試料中の $\mu\text{g/g}$ 以下の極微量成分の分析に応用した例はほとんどない。

JFE スチールでは、1987年にレーザーICP発光分析法の開発を行い、成分分析、欠陥分析などの用途に展開し

た¹¹⁾。その基本原理は『同一面繰り返し照射法』という独自の要素技術であり、ビームのスキャン方式に特徴を持つ。すなわち、繰り返し周波数の高いパルスレーザーとガルバノミラーの組み合わせにより、母材試料と組成の等しい微粒子を安定して生成させる LA システムの開発である。これを ICP-MS に応用した LA-ICP-MS についても多くの元素に対する適用性を確認し、基本特性に関する報告を行なった¹²⁾。本報では、製鉄所において品質・環境などの観点から工程的に微量分析が要求される B, As, Sb, Pb の 4 元素への適用を検討し、鋼中 $\mu\text{g/g}$ 以下の極微量域まで高精度に定量可能な方法を開発したので、これを報告する。

2. 実験

2.1 装置

- (1) レーザ気化装置：装置の概要を **Fig. 1** に示す。レーザーは 50 kHz のパルス周波数において、最大 10 W の平均出力で発振できる Q スイッチタイプの Nd:YVO₄ レーザ（波長 1 064 nm, スペクトラ・フィジックス(株)製）を用いた。レーザーの平均出力は、レーザー内部のレーザーダイオードに対する印加電流と、試料位置におけるパワーメータ (TPM300CE: Gentec Electro-Optics, Inc. 製) の測定値をもとに制御を行った。ビームの照射光学系は、ビームエキスパンダーと 2 枚のガルバノミラー (M2S: General Scanning, Inc. 製), および集光レンズで構成されており、レーザーのスポット径が 50 μm 以下となる条件に調整した。アブレーション用のセルは同軸の二重管構造であり、レーザー光の入射側には透過用の石英窓を設置し、反対側は開口部とした。気化微粒子搬送用の Ar ガスは内管の窓側から導入し、外管の開口部から搬出する機構になっている。開口部には O リングを介して試料をセットした。
- (2) ICP-MS: ICP-MS は VG PQ ExCell (サーモエレクトロン(株)製)を用いた。LA 試料の分析時には NIST SRM 1765 (低合金鋼, Co = 0.006%・参考値, NIST: National Institute of Standards and Technology, SRM: Standard Reference Materials) を用い、⁵⁹Co を利用して感度調整を行なった。

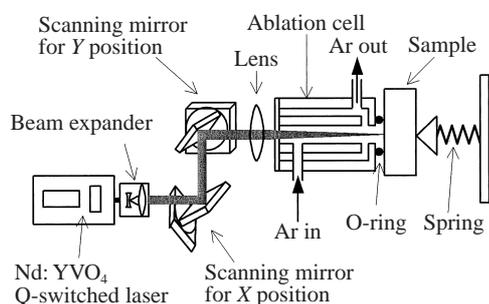


Fig. 1¹²⁾ Schematic diagram of the developed LA system

2.2 実験方法

2.2.1 LA-ICP-MS 測定

試料表面はジルコニア系の研磨ベルト (Z76X, 粒度 60: 理研コランダム(株)製) で研磨した。レーザーの予備照射を 30 s, 1 イオンあたりのトータル積分時間を 3 s, 分析終了後のクリーニング時間を 30 s に設定した。分析条件を **Table 1** に示す。LA-ICP-MS の分析性能は **Table 2** に示す鉄鋼認証標準物質を用いて調査した。Mo や W などの高沸点成分では、レーザーの予備照射時間を 120 s 程度に設定する必要があるが、今回の 4 元素については 30 s で十分な分析精度が得られた。

2.2.2 鉄鋼試料の化学分析

鉄鋼認証標準物質から切り粉を採取し、酸分解した後、B は溶媒抽出/クルクミン吸光光度法により、その他の元素はフレイムレス原子吸光法により分析した。

Table 1 Apparatus and analytical conditions for the developed LA-ICP-MS

Laser ablation	
Laser	Nd: YVO ₄
Wavelength	1 064 nm
Average power	0.6 W
Pulse frequency	10 kHz
Pulse width	10 ns
Beam expander	× 5
Focal length	100 mm
Spot diameter	50 μm
X-scan length	2.0 mm
Y-scan length	2.0 mm
X-scan frequency	43 Hz
Y-scan frequency	2.5 Hz
Ar flow	1.0 l/min
Diameter of O-ring	22 mm
ICP	
Coolant gas flow	12 l/min
Auxiliary gas flow	1.0 l/min
RF power	1.4 kW
Carrier gas flow (for solution analysis)	0.4 l/min
Mass spectrometer	
Dwell time	10 ms/channel
Channels per mass	3
Sweeps	100
Pre laser radiation	30 s
Cleaning	30 s
Monitor for tuning	
Solution-ICP-MS	In (1 ng/ml)
LA-ICP-MS	Co (NIST 1765)

Table 2 Composition of NIST, Brammer and JSS SRM samples

Sample	B	As	Sb	Pb
(a)				
NIST 1765	0.000 9	0.001 0	0.001 0	0.000 3
NIST 1766	0.000 4	0.003 5	0.000 5	0.003
NIST 1767	0.001 0	0.000 5	0.002 0	<0.000 1*
(b)				
BS61C	0.000 05**			
NIST 1265a	0.000 13			
NIST 1261a	0.000 5			
BCS/SS 112	0.000 7			
NIST 1767	0.001 0			
(c)				
BS 250		0.003	0.000 4	
NIST 1768	<0.000 2*	<0.000 1*	<0.000 1*	<0.000 1*
JSS 1000-1	0.000 02*	<0.000 2*	<0.000 02*	<0.000 01*
(d)				
NIST 1265a	0.000 13	0.000 2*		0.000 01
BS 250		0.003	0.000 4	
BS 3941		0.003	0.000 7*	0.001 0
BS 61C	0.000 05**	0.003	0.000 4	0.000 03
BS 61D	0.000 4	0.005		0.000 3
BCS/SS 112	0.000 7	0.002 1		
ECRM 097-1D	0.000 3	0.051		

* Not certified but informed value
 ** Analytical value by conventional method

3. 実験理論¹²⁾

試料に照射するレーザーの出力がブレイクダウンを引き起こすほど大きくない場合、レーザーのエネルギーは熱エネルギーに換わる。熱特性は元素ごとに異なるため、気化された物質の組成は元の試料の組成と同じにはならない。この不均一性は不可避な現象であるが、もしも試料の同じ領域に対して熱の照射が繰り返された場合には、この不均一性は徐々に解消されることになる。

ここで、単純化のために、

- (1) 加熱される領域は、縁部（レーザー照射の際に発生した蒸気の圧力のためにクレーター周囲に形成される、溶融部が堆積した領域）の影響を無視できるほど十分に大きい。
 - (2) レーザー照射中は、時間的・場所的に均一に熱エネルギーが照射される。
- とする。

試料は初めは元素 S とマトリクス元素から構成される。

$C_S(0)$ は S の固体中の初期濃度とする。

$$C_S(0) = X_0/V_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 V_0 は固体中の熱影響部の量 (= 蒸発部 V_v + 溶融部 V_m) で、 X_0 は V_0 中の分析成分 S の量である。

1 回目の照射で蒸発部と溶融部が生じる。すなわち、 X_0 は X_v と X_m とに分かれる。 X_v は蒸発部 V_v 中の分析成分 S の量、 X_m は溶融部 V_m 中の分析成分 S の量である。 X_v/V_v の値は選択蒸発のために $C_S(0)$ と異なる。そこで不均一さの程度を示す蒸発係数 f を定義する。

$$f = (X_v/V_v)/(X_0/V_0) \quad \dots\dots\dots (2)$$

元の量から蒸発した量の差が溶融部に残る。

$$X_m = X_0 - X_v = X_0 \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0) \quad \dots\dots\dots (3)$$

与えられる熱エネルギーは一定であることから、2 回目のレーザー照射でも 1 回目と同じ量が熱影響を受ける。すなわち、1 回目のレーザー照射で残った溶融部の量 V_m に加え、熱影響を受けなかった母材のうち蒸発量 V_v に相当する量が新たな熱影響を受ける。この 2 回目のレーザー照射により、新たな熱影響部にある元素 $X_0(2)$ の量は下式で示される。

$$\begin{aligned} X_0(2) &= X_m(1) + C_S(0) \cdot V_v \\ &= X_0(1) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0) + X_0(0) \cdot V_v/V_0 \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

よって、 X の蒸発する量 $X_v(2)$ と溶融部に残る量 $X_m(2)$ は、それぞれ次のように示される。

$$X_v(2) = f \cdot X_0(2) \cdot V_v/V_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\begin{aligned} X_m(2) &= X_0(2) - X_v(2) = X_0(2) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0) \\ &= X_0(1) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0)^2 + X_0(0) \cdot V_v/V_0 \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0) \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

帰納法により、 $n + 1$ 回目のレーザー照射により影響を受ける元素 S の量 $X_0(n + 1)$ は以下の式で示される。

$$\begin{aligned} X_0(n + 1) &= X_m(n) + C_S(0) \cdot V_v \\ &= X_0(1) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0)^n + X_0(0) \cdot V_v/V_0 \cdot \sum_{k=0}^{n-1} (1 - f \cdot V_v/V_0)^k \\ &= X_0(1) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0)^n \\ &\quad + X_0(0) \cdot V_v/V_0 \cdot \{1 - (1 - f \cdot V_v/V_0)^n\} / (f \cdot V_v/V_0) \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_v(n + 1) &= f \cdot X_0(n + 1) \cdot V_v/V_0 \\ &= X_0(1) \cdot (1 - f \cdot V_v/V_0)^n \cdot f \cdot V_v/V_0 \\ &\quad + X_0(0) \cdot V_v/V_0 \cdot \{1 - (1 - f \cdot V_v/V_0)^n\} \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

$|1 - f \cdot V_v/V_0| = |1 - X_v/X_0| < 1$ なので、 $(1 - f \cdot V_v/V_0)$ は n が大きくなると 0 に近づくため、 $X_v(n + 1)$ は

$X_0(0) \cdot V_v/V_0$ に近似できることになり、選択蒸発係数の f は熱照射が繰り返されるにしたがい、次第に 1 に収束することになる。

以上の式は、レーザー照射で残存した熔融部と熱影響を受けなかった母材が混在した領域が、次のレーザー照射を受ける場合に初めて成立する。一方、試料表面に対して点状あるいは線状にレーザー照射を繰り返した場合には、気化で発生した蒸気圧により熔融部のほとんどはクレーター周囲に堆積する。この時、熔融部と母材の混在領域はほとんど生じず、以上の式は成立しない。これに対して、レーザーのスポットを 2 次元にスキャンさせ、面状にすき間なくレーザー照射を行った場合には、その面内はすべて熔融部と母材の混在領域となる。面状のクレーターの周囲にも熔融部は存在するが、レーザーのスポット径に対して十分に広い範囲をスキャンさせることにより、熔融部が堆積した縁部の影響は実質的に無視でき、以上の式が成立する。

一方、あらゆる物質が気化されるためには、加熱スポットが 6000 K 以上の十分な高温状態となる必要がある。温度が低いと、レーザーが繰り返し照射された後に照射表面は気化しない成分に覆われ、最終的にはアブレーションがなされない状態に至る。

以上のことから、適切な出力のパルスレーザーを、十分に広い領域に隙間なくかつ繰り返し照射することにより、LA における選択蒸発を解消することが可能となると考えた。熱伝導のシミュレーションの結果、鉄鋼材料に対する適切なレーザー出力とは、パルス幅を 10 ns とした場合に数 MW/mm² 程度と見積もることができた。また、試料表面におけるレーザーの集光面積を 50 μmΦ とした場合、1 mm 四方以上の領域に対してレーザー照射を行えば、気化される領域に対して縁部にはみ出る領域が 5% 以下となり、十分に広い領域と考えることができる。

4. 結果および考察

4.1 イオン強度の安定性調査

本法による ⁵⁷Fe イオン強度の経時変化を溶液分析の結果と比較して Fig. 2 に示す。各データは、⁵⁷Fe のイオン強度

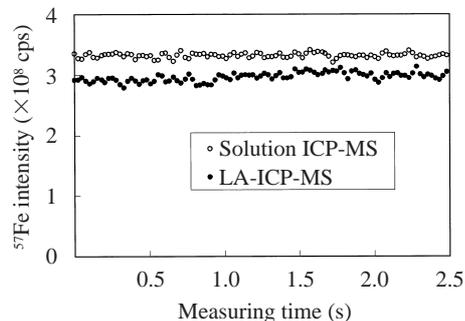


Fig. 2¹²⁾ Intensity-time profile of ⁵⁷Fe measured by the developed LA-ICP-MS compared with solution ICP-MS

を 10 ms 積分し、25 ms ごとに採取した。レーザースポットの走査条件が適切でない場合には強度の変動やうねりが大きくなったが、位置制御能の高いガルバノミラーおよび制御システムの利用や、走査速度などの条件の最適化により LA-ICP-MS におけるイオン強度のばらつきは相対標準偏差 (RSD) で 2.4% となり、溶液法とほぼ同等の安定性が得られた。

4.2 LA-ICP-MS の精度と感度

LA-ICP-MS の鉄鋼試料に対する分析精度・感度を確認するため、NIST 1765, 1766, 1767 (Table 2(a)) を用いて各元素の濃度とイオン強度、および、⁵⁷Fe とのイオン強度比の相関を調査した。結果を Fig. 3 に示す。LA 法では空試験値として Ar ガスのイオン強度を用い、分析元素および ⁵⁷Fe のイオン強度からそれぞれの Ar ガスのイオン強度を差し引いた後に、強度比を求めた。Fig. 3 には繰り返しの分析精度をエラーバー (1σ, n = 5) で示しているが、Fe とのイオン強度比の方がばらつきが小さく、Fe 内標準法が有効であった。

B については、4~10 μg/g の微量濃度域での濃度とイオン強度比間の相関係数が 0.999 3 と良好な直線関係が得られた。イオン強度では RSD (相対標準偏差) で 6% の変動が認められる試料もあったが、⁵⁷Fe とのイオン強度比では 4% 以下の繰り返し精度が得られた。

As については、5~40 μg/g で相関係数 0.999 1, 分析精度は B よりも良好であり、イオン強度比の RSD は 2% 以下であった。

Sb については、イオン強度比の繰り返し計測精度は RSD で 2% 程度と良好だが、5~20 μg/g での認証値とイオ

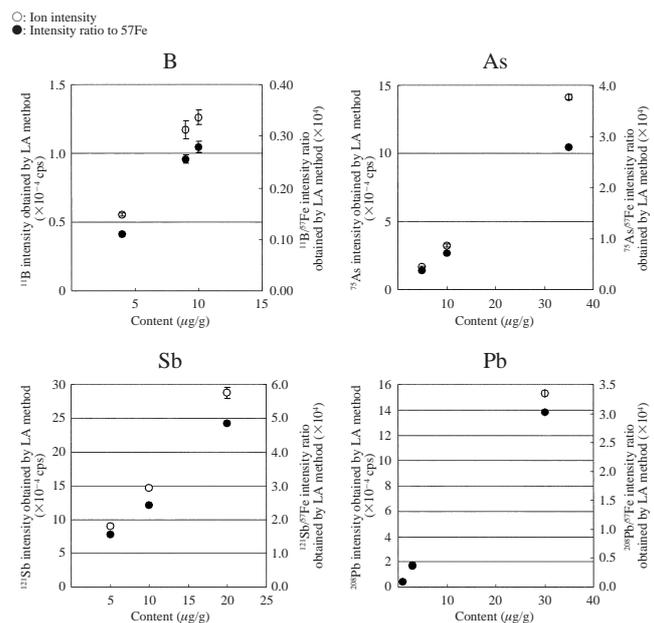


Fig. 3¹²⁾ Correlation between contents and ion intensities or intensity ratios of each element to ⁵⁷Fe

Table 3 Lower limits of determination in steel by LA-ICP-MS ($\mu\text{g/g}$)

Element	LLD of LA-ICP-MS
B	0.06
As	0.02
Sb	0.004
Pb	0.005

ン強度比間の相関係数が0.989で、他の元素と比較すると若干直線性が悪い。しかしながら、ブロック試料から切り粉を採取し、酸溶解した後にフレイムレス原子吸光法により求めた分析値を横軸としたところ、相関係数は0.996まで改善し、ほぼ原点を通る直線関係が得られた。

Pbでは、1~30 $\mu\text{g/g}$ までの範囲で検量線の直線性（相関係数0.9994）、繰り返し精度（RSD < 2%）ともに良好であった。

ここで、各元素の定量下限を算出した。Fig. 3に示した相関を検量線とし、高純度鉄として準備したTable 2(c)に示す試料の分析を行い、標準偏差の10倍（ 10σ ）を定量下限とした。なお、BではBS 250を、SbではNIST 1768を、As、PbではJSS 1000-1（JSS：日本鉄鋼認証標準物質）を、それぞれ定量下限算出用の低濃度試料として用いた。結果をTable 3に示すが、B、Asでは数十 ng/g 、Sb、Pbでは数 ng/g という高い感度で定量が可能であることが明らかとなった。さらに、LA-ICP-MSでは分解酸や環境からの汚染の影響を受けないため、酸溶解した溶液試料と比較して空試験時のイオン強度や、水に起因した分子イオン生成によるバックグラウンド強度が低く、微量成分の高感度な分析が可能となる。

4.3 LA-ICP-MSにおける分析値の正確さ

本法による鋼中微量分析の正確さについて検証するため、鉄鋼認証標準物質の定量を行った。Table 2(d)に示す試料を4.2節で作成した検量線を用いて定量した。結果をFig. 4に示す。なお認証値の中には認証値決定分析時に大きなばらつきを持つものや、 $\mu\text{g/g}$ オーダーの定量分析に関してLA法の正確さを検証するうえで有効数字の不足している試料があると考えられる。このため、LA法に供した試料を2.2.2項の方法で化学分析して横軸にとり、この値との相関を求めた。

いずれの元素についても、両分析値の間には相関係数で0.995以上の良好な相関が認められ、従来は酸溶解後に定量していた元素について、本法を用いた直接定量が可能であることを示している。 σ_d は、B、Pbでは0.2 $\mu\text{g/g}$ 、Asでは1.4 $\mu\text{g/g}$ 、Sbでは0.7 $\mu\text{g/g}$ を得た。As、Sbの σ_d がB、Pbと比較して大きいのは、これは濃度範囲が異なっているためであり、いずれの元素についても微量域での正確な分析が可能であると判断できる。

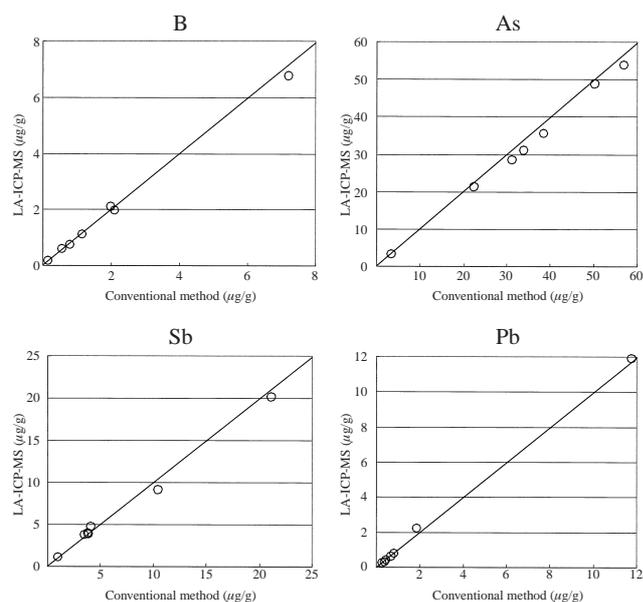


Fig. 4¹²⁾ Correlation of analytical value between conventional method and LA-ICP-MS

4.4 B分析に対する実用性の評価

4元素の中でもBは微量の分析を行う場合に所要時間が長い。特に、2 $\mu\text{g/g}$ 以下の極微量域については、Bと他の成分との蒸留分離が必要であり、調整に半日~1日を要する。LA-ICP-MSによる直接分析では、測定時間は1試料あたり1 min程度、平滑面確保のための前処理（研磨作業）や検量線を作成する時間を入れても1 h以内で分析を完了させることが可能であり、満足できる分析精度が得られれば分析時間の短縮に大きく寄与することができる。そこで、LA法の分析精度をJIS G 1227の「ほう酸メチル蒸留分離クルクミン吸光度法」の併行許容差と比較した。結果をTable 4に示す。なお、本法の精度としては同一試料を短時間に繰り返し2回分析した際の、分析値の差Rを示した。

5 $\mu\text{g/g}$ 以上では許容差以下の値が得られているのに対して、0.5 $\mu\text{g/g}$ 、1.3 $\mu\text{g/g}$ の濃度で許容差よりもRが大きい。濃度が1.3 $\mu\text{g/g}$ の試料では10 $\mu\text{g/g}$ の試料よりもばらつきが大きく、試料内においてBが偏在している可能性が考えられる。このため、ビームをスキャンさせる領域を通常の

Table 4 Comparison of repeatability between conventional method and LA-ICP-MS

B concentration ($\mu\text{g/g}$)	Repeatability ($\mu\text{g/g}$)		
	JIS G 1227	LA-ICP-MS	
		2 mm × 2 mm	4 mm × 4 mm
0.5	0.01	0.02	0.01
1.3	0.04	0.42	0.07
5	0.31	0.17	0.07
7	0.51	0.25	0.11
10	0.85	0.33	0.17

4倍とし(4 mm × 4 mm)、偏析の影響を軽減することを試みた。結果を同じく Table 4 に示す。なお、3章に示した選択蒸発の解消法を実現するため、レーザーの予備照射についても4倍の120 sとした。この表に示したすべての試料について通常の分析条件と比較して良好な精度が得られており、特に1.3 μg/gの試料ではRは1/6に低減でき、併行許容差とほぼ同等の精度が得られた。

試料の代表性に関してクルクミン吸光光度法とLA-ICP-MS法を比較すると、前者が0.5 g(10 μg/gでは0.1 gで可)の試料を分析対象としているのに対し、微粒子生成速度とICP-MSの積分時間から算出される後者の分析対象量は1.5 μg程度である。すなわち、レーザー照射のさせ方によっては試料のごく一部の領域しか分析されないことになるため、偏析しやすい元素を分析する場合には分析条件を最適化する必要があると考えられる。

5. 結言

選択蒸発の影響を低減させる『同一面繰り返し照射法』により生成させた微粒子を、高感度分析手法であるICP-MSに導入することにより、鉄鋼中の微量成分を高感度・迅速に定量することができる技術を開発した。特に、分析ニーズの大きいB, As, Sb, Pbについて、LA法の精度・感度・正確さの評価を行い、以下の知見を得た。

- (1) 分析精度：⁵⁷Feとのイオン強度比を取る内標準法により、鋼中濃度がμg/gの微量域においてBでは3%程度、その他の元素では2%程度のRSDで分析が可能である。Bについては2 μg/g以下の極微量域でばらつきのある大きな試料があったが、レーザーの照射面積を大きくすることでJISの方法とほぼ同等の精度が得られたことから、偏析の影響と判断された。
- (2) 分析感度：B, Asについては数十 ng/g, Sb, Pbでは数 ng/g オーダーの定量下限を有しており、高感度の分析が可能である。

- (3) 分析値の正確さ：化学分析法とLA-ICP-MSの定量値を比較し、相関係数0.995以上の高い相関を得た。

以上のように、LA-ICP-MSを鉄鋼試料中、微量B, As, Sb, Pbの定量に適用する検討を行い、良好な結果を得た。本法の有する高い感度と迅速性をいかし、分析時間を短縮することによる製品の迅速評価や生産性の向上に寄与できるものと考えられる。

参考文献

- 1) Gray, A. L. *Analyst*. vol. 110, 1985, p. 551.
- 2) Pearce, N. J. G.; Perkins, W. T.; Fuge, R. J. *Anal. At. Spectrom.* vol. 7, 1992, p. 595
- 3) Lelope, C.; Marty, P.; Dall'ava, D.; Perdereau, M. J. *Anal. At. Spectrom.* vol. 12, 1997, p. 945.
- 4) Arrowsmith. *Anal. Chem.* vol. 59, 1987, p. 1437.
- 5) Guillion, M.; Günther, D. J. *Anal. At. Spectrom.* vol. 17, 2003, p. 831.
- 6) 平田岳史；浅田陽一；Tunheng, A.; 大野剛；飯塚毅；早野由美子；谷水雅治；折橋裕二. *分析化学 (Bunseki Kagaku)*. no. 53, 2004, p. 491.
- 7) Jackson, S. E.; Günther, D. J. *Anal. At. Spectrom.* vol. 18, 2003, p. 205.
- 8) Hirata, T. *Anal. Chem.* vol. 75, 2003, p. 228.
- 9) Russo, R. E.; Mao, X. L.; Borisov, O. V.; Liu, Haichen. *J. Anal. At. Spectrom.* vol. 15, 2000, p. 1115.
- 10) Eggins, S. M.; Kinsley, L. P. J.; Shelley, J. M. G. *Appl. Surf. Sci.* no. 129, 1998, p. 278.
- 11) 秋吉孝則, 坂下明子, 前川俊哉, 石橋耀一, 城代哲史, 望月正. *鉄と鋼*. vol. 83, no. 1, 1997, p. 42.
- 12) 石田智治, 秋吉孝則, 坂下明子, 城代哲史, 藤本京子, 千野淳. *分析化学 (Bunseki Kagaku)*. vol. 55, no. 4, 2006, p. 229.



石田 智治



秋吉 孝則



城代 哲史