

© 1989 ISIJ

解 説

アルミニウムおよびアルミニウム合金分析法

大河内 春 乃*・高 橋 旦 征*2

Analysis of Aluminum and Its Alloys

Haruno OKOCHI and Katsuyuki TAKAHASHI

1. は じ め に

純アルミニウム及び Al 合金は、電子材料など機能性材料や、建築、車両など構造材料を始め、工業的分野の金属材料としてその用途は非常に広い。近年、製造技術の進歩と共に高品質の高純度アルミニウムも得られ、高機能性電子製品などの開発も進んでいる。従つて、多種類の合金から高純度アルミニウム (5N 以上) までを対象とし、工程管理、出荷検査、品質管理分析から、標準試料の表示値決定のための基準分析法まで、さまざまな評価技術が要求されている。ガス成分や非金属元素を含む組成分析のみならず、金属間化合物などの析出物及び介在物の分析、これらの構造や分布、表面分析、物性との関連まで要望される情報は多岐にわたっている。

以下、主として組成分析法の現状をまとめ、過去約 10 年間の研究動向を概観した。分析法に関しては、解説¹⁾²⁾¹⁵⁹⁾、進歩総説³⁾⁴⁾および軽金属協会発行の成書⁵⁾が参考になる。最近、本号に「アルミニウム材料中の微量水素分析法の現状」がまとめられている。

2. 分析方法の現状

2.1 化学分析

公定分析としては、JIS, ASTM, ISO その他種々の規格がある。湿式分析法及び原子吸光法の公定分析方法例をそれぞれ表 1 及び表 2 に示す。特殊な成分及び微量成分分析については軽金属協会が軽金属協会規格 (LIS) を制定している⁵⁾。LIS の分析成分と定量下限は次のとおりである: B (0.5 ppm), Be (10), Bi (1), Ca (10), Cd

表 1 湿式分析の公定分析方法例

元 素	JIS No.	ASTM E 34-83 a		ISO No.
		方 法	定量範囲 (%)	
B		カルミン as*	0.005~0.06	
Be		モーリン蛍光度法	1~100 ppm	
Bi	H 1364-1971	チオ尿素 as	0.01 ~ 1.0	
Cr	H 1358-1972	ジフェニルカルバジド as	0.01 ~ 0.30	3978-1976
Cu	H 1354-1972	過硫酸塩酸化滴定法 ネオクプロイン as		795-1976
Fe	H 1353-1972	電解重量法	0.5 ~ 20.0	796-1973
Mg	H 1357-1972	1,10-フェナントロン as	0.01 ~ 3.0	793-1973
Mn	H 1355-1972	ピロリン酸重量法		2297-1973
Ni	H 1360-1972	EDTA 滴定法 過よう素酸化 as	0.1 ~ 5.0	
Pb	H 1364-1971	ジメチルグリオキシム as	0.01 ~ 2.0	886-1973
Si	H 1352-1972	ジメチルグリオキシム重量法 電解重量法		3979-1977
Sn	H 1361-1972	モリブドけい酸 as	0.03 ~ 1.0	
Ti	H 1359-1972	アルカリ分解過塩素酸重量法	0.05 ~ 1.0	797-1973
V	H 1362-1972	よう素酸化滴定法	0.5 ~ 20.0	808-1973
Zn	H 1356-1972	クロモトローブ酸 as	0.03 ~ 1.0	
Zr	H 1363-1971	ジアンチピリルメタン as BPHA 抽出 as	0.002~ 0.3	1118-1978
		チオシアン酸水銀重量法	0.002~ 0.16	6827-1981
		酸化亜鉛重量法		1784-1976
		EDTA 滴定法		
		アルセナゾ III as	0.01 ~ 0.30	

* as: 吸光光度法

昭和 63 年 9 月 14 日受付 (Received Sep. 14, 1988) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所計測解析研究部第四研究室室長 工博 (4th Laboratory, Materials Characterization Division, National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*2 金属材料技術研究所主任研究官 (National Research Institute for Metals)

Key words: aluminium; high purity aluminium; aluminium alloys; trace analysis; atomic absorption spectrometry; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; emission spectrochemical analysis; X-ray fluorescence analysis; mass spectrometry; activation analysis.

表 2 原子吸光分析の公定分析方法例

元 素	定量範囲 (%)		ISO No.
	JIS H 1306-1974	ASTM E 34-83 a	
Bi	0.1 ~1	0.02 ~1.0	4193-1981
Cd		0.001~0.5	
Cr	0.01 ~0.5	0.01 ~1.0	3980-1977
Cu	0.005~1.5		3256-1977
Fe	0.005~1.5	0.02 ~2.0	
Mg	0.005~1.5	0.01 ~2.0	
Mn	0.005~1.5		3981-1977
Ni	0.005~1.5	0.01 ~4.0	
Pb	0.1 ~1	0.01 ~1.0	4192-1981
Zn	0.005~1.5		5194-1981

(0.3), Cl (1), Co (1), Cr (5), Cu (1), Ga (5), K (1), Li (0.2), Mn (1), Na (5), Ni (2), P (2), Pb (2), Sn (5), Zn (1), Zr (20), Al₄C₃ (1), Al₂O₃ (10), H (0.01), N (1). なお, Mg については JIS H 1306 の定量下限は 50 ppm であるが, 注意深く操作すれば, これの 1/5~1/10 が定量できる。

Al 合金 (日本軽金属総合研究所製 A7075) について, 1983~1984 年にかけて, 11 分析所で共同分析が行われた⁶⁾. Si, Fe, Cu, Ti, Mn, Mg, Zn, Cr, Zr, Ni, V, Be の定量方法及び解析結果が記述されており, その時点での基準分析方法がわかる. 原子吸光法を Fe, Cu, Mn, Mg, Zn, Cr, Ni, V, Be の定量に適用した分析所, ICP 発光分析を Fe, Mn, Mg, Zn, Cr, Zr, Ni, V, Be の定量に適用した分析所が見られる. ICP 発光分析法 (前記元素の他, Si, Cu, Ti, Na, Ca, B, Ga など) の定量下限 (BG の 10 σ) は 0.3 ppm (Mg)~15 ppm (Ga) である¹⁾.

フレームレス原子吸光法は GORLOVA の解説⁷⁾によると, Sn, Fe, Cr, Mn, Si, Cu, Ga, Mg, Co, Ni, Zn, Cd, Pb などの定量に用いられ, 相対標準偏差 (RSD) は 5~25% で, 定量下限は 1~10 ppm である。

住友アルミニウム製錬(株)作製による高純度アルミニウム標準試料中不純物の表示値決定 (26 元素) に用いられている定量方法は次のとおりである²⁾. Li, Na, K は炎光光度法が高感度で 1~10 ppm の定量に適する. Fe, Si, Cu, Ti, V, S は吸光光度法が適し 10 ppm レベルの定量ができる. 溶媒抽出法を併用することにより 0.1 ppm 以上の定量が可能である. Y は共沈分離後蛍光 X 線分析を実施しているがより微量の場合はフレームレス原子吸光法を適用し, Sr も同法が適している. Ca, Mg は共沈分離フレーム原子吸光法で 0.2 ppm 以上の定量をし, 20 ppm 以上は共沈操作は行わない. フレームレス原子吸光法は Ag, Be, Bi, Cd, Co, Cr, In, Ga, Mn, Ni, Pb, Zn を対象としている. アノードリックストリッピング法を Zn, Pb, Cu, Cd, Bi に適用している。

2.2 機器分析

迅速, 正確, 能率化が要求される工程管理分析, 製品

表 3 光電測光発光分析の公定分析方法例

元 素	定量範囲 (%)	
	JIS H 1305-1976	ASTM E 227-67
Ag		0.001~ 5.0
B		0.001~ 0.05
Ba		0.001~ 0.05
Be		0.001~ 1.2
Bi		0.001~ 0.7
Ca		0.001~ 0.2
Cd		0.001~ 2.0
Co		0.001~ 2.0
Cr	0.01 ~ 0.5	0.001~ 4.0
Cu	0.001~ 5.0	0.001~30.0
Fe	0.001~ 3.0	0.001~ 4.0
Ga		0.001~ 0.05
Mg	0.01 ~11.0	0.001~11.0
Mn	0.001~ 2.0	0.001~ 8.0
Na		0.001~ 0.05
Ni	0.01 ~ 2.5	0.001~10.0
Pb		0.002~ 0.7
Si	0.001~13.0	0.001~14.0
Sn	0.01 ~13.0	0.001~ 7.5
Ti	0.001~ 0.2	0.001~ 0.5
V	0.001~ 0.05	0.001~ 0.05
Zn	0.01 ~ 6.1	0.001~10.0
Zr		0.001~ 1.0

出荷分析において発光分光分析は重要な役割を果たしている. JIS 法 (JIS H 1305) と ASTM 法 (E227-67) の分析対象元素と定量範囲を表 3 に示す. ASTM 法にはその他, N₂ 雰囲気発光分光分析 (E607-80) と写真測光法 (E101-67) が規定されている. E227-67 に比較し E607-80 では, Be, Na, B の定量下限はいずれも 0.0001% で, 更に Li が 0.0001~0.005% の定量範囲となつている. また E101-67 では Ca と Na の定量下限は 0.0005% である. いずれも P の分析ができない. JIS にはその他 Al 地金および Al 合金地金の光電測光式発光分光分析方法通則 (JIS H 1304-1965) と Al 地金の発光分光分析方法 (JIS H 1303-1976) がある。

発光分光分析用試料は JIS H 0116 により溶湯から鋳型を用いて鋳込む. 2011 合金の Pb, Bi や 7000 系合金の Mg, Zn は偏析しやすい. 試料調製に関しては泉と畦上の解説¹⁾が参考になる。

高純度アルミニウムの発光分析においては, Li, Be, B を含む 19 元素を対象とし, JIS 法や ASTM 法に比較し約 10~100 倍感度の良好な定量下限 0.1~10 ppm の方法が用いられている²⁾. 感度の高いアークライクな発光条件を選択し, 試料及び対電極成型時並びに発光スタンドや雰囲気などの汚染をなくし, また, 分光器や発光部の安定化のために実験室を恒温・恒湿にするなどの注意をしている。

写真測光法は 5 N 以上の高純度アルミニウムの工程及び製品出荷分析及び高純度アルミニウムの調査・研究用に使用されている. 対象元素は Be, B, Na などは元素である. 写真測光法の迅速化を目的として, 黒化度測定以後の操作にコンピューターを活用する自動解析法を開発し実用化している²⁾.

蛍光 X 線分析はアルミニウム工業においてはボーキサイト, アルミナなどの工程管理分析に多用されているが,

Al 及び Al 合金分析では発光分光分析に比較すると十分に利用されていない。Al 合金中 Si の定量では表面の平滑度の影響が大きく、旋盤加工のみでは問題のある合金もある¹⁾。ASTM の蛍光 X 線分析法 (Suggested method) の対象元素は Cu, Zn, Sn, Cr, Ni, Mn, Fe, Pb, Cd, Zr, Co, Ga で Si は含まれていない。

3. 標準試料

切削片状 (チップ状) の化学分析用標準試料は、NBS (米国), BCS (英国), BAM (ドイツ), 日本軽金属総合研究所などから市販されている。

発光分光分析用標準試料は層別検量線の必要より種類は多く、ALCOA (米国), ALCAN (カナダ) を始めとして各種の標準試料が市販され、我が国では軽金属協会や民間企業から販売されている。これらは加工し蛍光 X 線分析にも使用されている。

高純度アルミニウム標準試料は少なく、ベシネー (フランス), アルスイス (スイス) 及び住友アルミニウム製錬から発売されている。

その他標準試料販売元として、VASKUP (ハンガリー), British Aluminium (英国), 昭和電工 (株), 住友化学工業 (株) などがある。

4. 分析技術の研究動向

4.1 原子吸光分析

原子吸光法はその汎用性と高感度その他多くの利点より既に現状においても十数元素の定量に実用化されているが、研究も活発に進められている。

フレーム原子吸光法を高純度アルミニウム分析に適用するために分離濃縮法との併用による分析法の検討がされている。キレートイオン交換セルロースにより Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sr, Zn などを交換体に分離濃縮し、2 M 塩酸で溶出し定量する。検出限界 (LD) は 0.02~1 µg/g である⁸⁾。第 4 級アンモニウム塩型の陰イオン交換樹脂で Ga と Pb を分離濃縮し、0.0005% の定量下限を得ている⁹⁾。高純度アルミニウムの分解助剤として加える Ni を共沈剤に用い、水酸化ニッケルと共に Fe, Cu, Zn, Mg, Mn を沈殿分離後定量し 0.0001% までの感度を得ている¹⁰⁾。アンモニウムピロリジンジチオカルバミン酸 (APDTC) 錯体として沈殿分離し、Bi, Cd, Co, Fe, In, Ni, Pb, Tl, Zn を定量する。低濃度の場合は Cu 捕集剤を加える。LD は 0.004~0.1 µg/g である¹¹⁾。

一方、Al 合金分析の場合は試料溶解後直接定量する場合が多い。干渉抑制剤として La を加え、Mg¹²⁾, Sr¹³⁾, In¹⁴⁾, Pt¹⁵⁾ を定量し、K を加え Ca¹⁶⁾ を定量している。合金を硝酸-ふつ化水素酸に溶解し、過剰のふつ化水素酸はほう酸でマスキングし 12 元素 (Sb, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Si, Sn, Ti, Zn) を定量した¹⁷⁾。

微量 Cu を 13 社で共同実験し統計的検討を行った結果、10 ppm 以下の Cu の定量に原子吸光法で十分な精度が得られた。10 ppm 以上では吸光度法が良かった¹⁸⁾。少量溶液の取扱いに有利な重量基準による標準添加法による Mg の定量¹⁹⁾が行われ、Li と Mg 定量における干渉の検討がされた²⁰⁾。Si の迅速定量として 50% エタノールの添加条件で水溶液の 2 倍の増感を得て、0.05~0.3% の定量をした²¹⁾。Al 薄膜中 Si の定量において、モリブドけい酸としてブタノールに抽出分離し、モリブデンを測定し Si を定量した²²⁾。P の間接定量法としてモリブドリン酸を酢酸 *n*-ブチルに抽出し、モリブデンを測定している²³⁾。その他、分離を併用した方法として、In をジエチルジチオカルバミン酸錯体として溶媒抽出後定量し²⁴⁾、Bi を二酸化マンガン共沈分離後定量した²⁵⁾。

フレームレス原子吸光法は高感度分析が可能である。問題点は試料を塩酸で溶解する場合、AlCl₃ による負の干渉があることで干渉抑制剤の検討がされている。Mn の定量において硫酸が優れていることを見出し LD 0.05 ppm を得た⁷⁾。(NH₄)₂ EDTA の Matrix modification により Bi の定量が行われた²⁶⁾。Cr, Ni, Fe, Be の LD がそれぞれ 7×10^{-4} , 1×10^{-2} , 7×10^{-3} , 2×10^{-3} % で定量²⁷⁾され、Pb, Cu, Mn が 1×10^{-3} % 以上で定量された²⁸⁾。Ga は 0.002~0.02% まで定量されたがフレーム原子吸光法では感度は 10 分の 1 となる²⁹⁾。Zr 含浸黒鉛管を用いると、0.002~0.018% の Ga 分析で RSD が 4.3~5.3% と改善される³⁰⁾。高純度アルミニウム中 Cd の定量に際し、水素ガス雰囲気中で加熱炉で Cd を揮散分離し、直結した黒鉛炉原子化装置にキャリアーガス (Ar:H₂ = 10:1) で導き測定する。13 mg 試料中 23 ppb の Cd が定量できる³¹⁾。

フレームレス原子吸光法による固体試料の直接原子化は試薬からの汚染などがなく発展が期待される。高田³²⁾は高純度アルミニウム中の微量 Cu の直接原子化を報告している。粒径 44 µm 以下の黒鉛末を加え感度、精度を向上させ、試料量 0.05~1 mg, LD 0.18 ng, RSD 2.6~16% を得た。

アーク中で試料 (φ6~10 mm) を原子化し、Fe, Mn, Cu, Zn を感度 $(1\sim3) \times 10^{-5}$ % (1% 吸光度), RSD 4~8% で定量した³³⁾。Al 内標準により合金が異なっても検量線は一元化された。

4.2 ICP 発光分析

原子吸光法に比較し難解離性元素の定量に適する他、多元素同時定量法であるなどその他多くの利点を持ち、ランタノイド分析を始め、種々研究が行われている。試料を溶解し直接測定する場合と分離法との併用による感度、精度の向上の検討が見られる。

高純度アルミニウム及び Al-Cu, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Si 合金中 B, Cr, Cu, Ga, Fe, Mg, Mn, Si, V,

Zn の定量を行つた³⁴⁾。試料を水酸化ナトリウム溶液に溶解し、乾固後硝酸酸性溶液とし定量する。LD は 5~150 $\mu\text{g/g}$ である。Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Zn 合金中 Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn, Zr の定量を行つた³⁵⁾。塩酸溶液で濃度比法を用いた。同様に合金試料を希塩酸に溶解し、Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn を定量した³⁶⁾。検量線法と標準添加法で定量し、B, Cr, Cu, Mg, Ni の LD は 1~8 ng であつた。比較的濃度域で分析精度 4% 以内である。合金試料を塩酸、硝酸、ふつ化水素酸に溶解する Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Ti, Zn の定量において、RSD 0.2% を得た。なお、元素濃度 0.03% 以下の時は約 2% である³⁷⁾。Al 中ランタノイド (Pm を除く) の定量法の検討が行われた³⁸⁾。1% Al の塩酸-硝酸溶液を用い、20~40 μg 添加時の回収率は 99.8~100.3% で、RSD は 1.5~1.7% であつた。内田ら³⁹⁾は試料導入の問題点を検討した。導入量は Al 濃度 0% の時を 100% とすると、Al 2% 含有溶液の場合は 38% に低下する。共存する Zr の発光強度で比較すると 39% 低下した。0.006~0.31% の Zr を定量し、RSD 5.8~2.5% を得た。同著者ら¹⁶⁰⁾はシーケンシャル型でも定量している (Zn, Ni, Sn, Mn, Fe, Cr, Mg, Pb, Cu, Ti)。

分離法を併用し高感度分析を行つている。BARNES ら⁴⁰⁾は精製 Al 及び Al 合金中 21 元素 (B, Bi, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr) の定量法の研究を行い、精製アルミニウムの分析にはポリ-アクリルアミドオキシム樹脂で分離濃縮し、Cr, V, Ti, Zr, Hf (<1 ppm~数 ppm または数十 ppm) を正確に定量した。アルミニウム中 Ti, V, Zr の定量において、水酸化ランタン共沈分離を適用し 1~50 ppm 濃度を精度よく定量した⁴¹⁾。KUDERMAN ら⁴²⁾は U と Th を硝酸溶液から酢酸エチルに抽出濃縮後測定し、LD がそれぞれ 12, 12.5 ng/g、標準偏差 0.95 ng/g を得た。また、水酸化ナトリウム溶液に試料を溶解し、Th を水酸化鉄と共沈分離し酸処理後定量した。LD は 5 ng/g で、含有量 10 ng/g の場合の標準偏差は 0.6 ng/g であつた。水素化物発生装置と窒素-アルゴンプラズマにより純アルミニウム中すずの定量方法を確立した⁴³⁾。チオグリコール酸の添加により感度は増大し、LD は 0.5 μg で、2~10 μg の Sn の定量における RSD は 0.8% であつた。

固体試料の直接分析の研究が行われている。ISHIZUKA ら⁴⁴⁾は Q スイッチまたはノーマルレーザーにより Al 合金表面を照射し、発生するエアロゾルを ICP に導入し分析した。分析精度は 3~11% で、検量線の直線濃度範囲は 2~3 桁であつた。対象元素は Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, V, Zn である。

4.3 発光分光分析

発光分光分析は炉前工程の迅速分析及び品質管理分析

において重要な役割を持つため、正確さ、精度の向上、迅速性の観点からの研究が進められている。

近年の品質要求レベルの高度化と共に成分規定範囲が厳しくなり分析精度が重要課題である。現在、発光分光分析装置の面では精度に問題はなく、サンプリングが種々検討されている。円柱状試料の軸方向と半径方向の偏析状態、凝固形態、粒子構造の検討⁴⁵⁾や合金主成分の偏析と分析値への影響⁴⁶⁾の調査などが行われている。偏析に関する共同実験も実施されている⁴⁷⁾。試料形状、深さ方向、測定位置などである。

高純度アルミニウム中微量元素の発光分光分析の共同実験を西欧 10 か国 36 分析機関が参加して実施した⁴⁸⁾。スパークあるいはグロー放電発光分光分析で 24 元素を定量した。統計的データ解析の結果、実験室間に能力差が存在し、再現性と LD の改善のための知見を得た。装置面では、バックグラウンド当量濃度 (BEC) の低下、スパーク間隙の汚染除去、装置の安定性、バックグラウンド補正の測定などが要望された。試料取扱いも今後の検討課題である。

工業的純度の Al 中 Si, Fe, Mg, Mn, Cu, Ti, V, Cr, Zn の定量⁴⁹⁾や同じく Na の定量⁵⁰⁾が検討された。後者は交流アークを用い、定量濃度範囲と RSD は次のとおりであつた; 0.0005~0.001% : 0.2% (RSD), 0.001~0.003% : 0.15%, 0.003~0.005% : 0.10%, 0.005~0.01% : 0.08%。Al 合金中 P は 2~3 ppm またはそれ以下の定量を必要とするが、発光分光分析で迅速に精度よく定量ができる⁵¹⁾。圧延加工において素材中に Li が存在すると望ましくないため溶湯中の Li を薬剤で除去する。除去の程度を把握するため、スパーク放電発光分光分析で精度、所要時間、共存成分の影響などを検討した結果実用可能なことがわかつた⁵²⁾。Al 合金中 Mg, Mn, Cu, Fe, Si, Ti の分析において、励起源として中電圧 (800 V) と高電圧 (12.5 kV) スパークの特性を比較し、精度および安定性の点で高電圧がより優れていると報告している⁵³⁾。

数学的統計的手法と電子計算機を用いる発光分光分析の現状を紹介している⁵⁴⁾。検量線特性モデルの選択、検量線データの信頼性、改良最小二乗法による検量線定数、分析誤差評価の信頼性などについて解説している。交流アーク放電による Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn, Cr, Ni, Zr の自動発光分光分析の検量線作成にコンピューターが利用された⁵⁵⁾。

Al をベースとする多種多様な合金の注文生産工場では、検量線作成用標準試料が多種類必要となる問題が存在する。そこで、グリムグロー放電ランプを ARL 3100 カントバックの光源として用いることを検討したところ、マトリックスの影響、共存元素の干渉もなく、分析精度が優れていることが判明した⁵⁶⁾。

Jaco 3.4 m エバート型写真分光器により、交流アー

ク放電を用い、B, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti の定量が行われた⁵⁷⁾。アルミニウム試料を少量塩酸に溶解し、アンモニア水で水酸化アルミニウムを沈殿させ、溶液と共に加熱し、三酸化二アルミニウムとし、分析試料とする。

4.4 蛍光 X 線分析

非破壊法と分離濃縮による高感度化の方法の研究が行われている。定量方法としては、検量線法と内標準法の検討が行われ、前者においては、マトリックスや共存元素による吸収または励起効果を除去するため比較的多くの標準試料による層別検量線を作成したり、補正式を適用する。後者の場合は、適切な元素の添加や試料中の既知濃度の元素の固有 X 線の利用、または試料により散乱する管球の固有 X 線や連続 X 線の使用による定量法などがみられる。

塊状試料の非破壊法としては次のような研究が行われている。Al 合金中 Sn 及び Zr の定量において、試料の下面 3 mm を施盤で切削除去し偏析や表面状態の影響を除去して、共存元素の影響の補正は散乱線内標準法を適用している⁵⁸⁾。検量線の標準偏差は Sn は 0.0075%、Zr は 0.0069% であつた。Al 合金中の Mg の定量では、試料は旋盤加工で補正は質量吸収係数を使用している⁵⁹⁾。Al 合金中の Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Si, Ti, Zr の定量において、試料はグラファイト鑄型で再溶解すると再現性が安定することがわかつた⁶⁰⁾。Cu, Zn, Si を除く元素は直線性の良い検量線が得られた。Cu, Zn は共存元素の影響があり補正式を誘導し適用し、Si は合金別検量線を使用した。Al 合金中の Cu, Si, Mg, Mn, Fe, Zn, Ti の定量においては、Si が偏析し分析値に誤差を生じるため遠心鑄造装置で再溶解し、均一な試料とした⁶¹⁾。マトリックス効果の補正はファンダメンタルパラメーター法を適用した。Al 合金中の Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, Mg, Si の定量を検討した結果、高含有量の Cu および Mg, Si 以外は補正の必要がなかつた⁶²⁾。その他、Al 箔中の微量元素、Zn, Cu, Ni, Fe, Ti, Si の定量分析⁶³⁾及び Al 合金中 Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr のエネルギー分散蛍光 X 線分析による品質管理⁶⁴⁾などが報告されている。

分離濃縮法を併用したのものには次のような研究が見られる。Al 中微量 Zr の定量で、Zr をフェニルアルソン酸により沈殿させ、メンブランフィルター上に捕集し、0.002~1.0% の Zr を定量した⁶⁵⁾。Al 中微量 Fe, Mn, Zn, Cu を硫化ナトリウムで硫化物沈殿とし、ミリポアフィルター上に捕集して定量した⁶⁶⁾。散乱 X 線による内標準法を使用した。含有量 50 ppm で RSD は約 2% であつた。Al 中微量 Cu, Zn, Fe, Ni を 1-ピロリジンジチオカルバミン酸アルモニウムにより沈殿させ、メンブランフィルター上に捕集して定量した⁶⁷⁾。検量線は 50 µg まで直線性を示した。25 µg の RSD は Cu

(0.38%), Zn (1.62%), Fe (1.11%), Ni (0.62%) であつた。Al 中 Bi の定量において、水素化ほう素ナトリウムによる還元気化法とピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムによる沈殿法を比較検討した⁶⁸⁾。Bi 50 µg の定量における RSD は、前者で 3.6%、後者では Cu などの共存元素の影響がなく 1.1% であつた。Al 中の微量 Ga をジアンチピリルメタンにより沈殿させ、メンブランフィルター上に捕集し定量した⁶⁹⁾。0~50 µg の範囲で直線性を示した。

4.5 質量分析

少量試料で超微量元素の多元素同時定量ができ、周期律表の全元素に対応できるため、高純度アルミニウム分析や Al 合金中微量元素の定量には重要な手段である。

スパークイオン源質量分析の研究として下記の報告がみられる。Al 及び Al 合金中 Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb の定量が行われた⁷⁰⁾。内標準として Fe を用いた。相対感度係数 (RSF) は 0.67 (Al) ~ 3.0 (Mg) で、液体窒素による電極の冷却の効果についても言及している。高純度アルミニウム及び Al-ランタノイド金属間化合物 (Al₂Tm, Al₂La, Al₂Dy) 中不純物元素を定量し、物性への影響を検討した⁷¹⁾。Al-Cu 合金分析における RSF を求めた⁷²⁾。Al 合金分析において、RSF と融点、昇華熱などの物理定数との関係を求め、RSF がマトリックス元素に依存せず一定であることが示された⁷³⁾。高純度アルミニウム中 Si, Cr, Fe, Cu の定量における RSF を求め、さらに試料形状、加速スリット位置などの分析精度に与える影響について詳細に検討した⁷⁴⁾。

グロー放電質量分析計はスパークイオン源に比較し、低エネルギーでかつ安定イオン源として、近年注目されている。本装置を用い Al 中 U, Th を含む 37 元素の定量が報告されている⁷⁵⁾。LD は約 20 ppb で、37 元素定量の分析所要時間は約 10 min である。

二次イオン質量分析計はイオン衝撃によりイオン化し表面分析や深さ方向分析などに利用されている。Al 中 Mg, Fe, Cu, Zn の深さ方向分析を行い、極表面層の分析には高分解能 ($M/\Delta M \approx 5000$) が必要であり、表面層に近いほど元素の濃化があることなどを報告している⁷⁶⁾。Al-Nb 多層膜の深さ分析において、Ne, Ar, Kr スパッタリングなどの検討が行われた⁷⁷⁾。スパークイオン源質量分析を併用し、放電後の Al 表面の深さ分析を行い、表面とバルクの組成に対する放電条件の影響について報告している⁷⁸⁾。スキヤニングオージェ分析と併用し、Al 合金中 FeB 型金属ガラスの分布の測定を行った⁷⁹⁾。イオンスキヤタリング分析と併用し、Al 合金の化学被覆物の分析を行った⁸⁰⁾。ESCA と併用し、Al 箔に生成した酸化物の厚さ及び表面組成を測定し、Mg, Li, Na が表面酸化物に濃化すると報告している⁸¹⁾。

SEM と併用し、高純度アルミニウム中の金属間化合物 Al-Fe 相近傍の固溶 Fe を定量した⁸²⁾。LSI 原料の Al 中 U と Th の定量において、イオン交換分離濃縮法を適用し、La を担体および内標準に用い、ppb レベルの定量を行った⁸³⁾。

その他、熱電離イオン化質量分析を用い、Al-U 合金中の U を陰イオン交換樹脂分離濃縮法を適用後定量している⁸⁴⁾。Al 試料のレーザーマイクロプローブ質量分析における 1 価イオンや 2 価イオンなどのイオン生成とレーザー光のパルス数との関係を調べた報告がみられる⁸⁵⁾。

4.6 放射化分析

本法は質量分析と共に超微量分析の可能な高感度分析であり多くの報告が見られる。中性子放射化後 γ 線スペクトロメトリーで測定する機器中性子放射化分析^{86)~89)}は前処理がなく操作が簡便で有用な方法である。一方、熱中性子照射で生成する $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ 反応による ^{24}Na を除去することにより、検出限界が改善されるため五酸化アンチモンカラムによる分離法の適用例⁹⁰⁾⁹¹⁾も見られる。本法により高純度アルミニウム中 38 元素を LD 0.01~1 ng/g で定量している⁹⁰⁾。イオン交換樹脂と無機イオン交換体で郡別し 28 元素の定量が行われている⁹²⁾。一般に約 30 元素の定量に熱中性子放射化分析が適用されている。 ^{24}Na の生成を少なくするため、高 Cd 比の熱中性子束を使用し、5 N 及びゾーンメルティング Al 中微量元素の定量も見られる⁹³⁾。Al 合金中 N, O, F, P, S, Cl⁹⁴⁾ の定量に関する総説⁹⁵⁾は参考になる。U, Th は ppt オーダーで定量されている⁹⁶⁾⁹⁷⁾。一方、Al 箔中 U を飛跡検出器で 270 日間露出し α 線の飛跡を測定し、U 濃度と α 線エネルギーを求め、88 ppb, 55 ppb の分析値を得た⁹⁸⁾。

14 MeV 速中性子放射化分析は O の定量において迅速で高感度であり、Al 中 O の場合の定量下限は 1 $\mu\text{g/g}$ 以下⁹⁹⁾である。ルーチンワークとして便利である¹⁰⁰⁾。F, B, Si が妨害するため下記の補正式⁹⁹⁾などが適用されている。

$$\Delta[\text{O}] = 4 \cdot 10^{-1} [\text{F}] + 5 \cdot 10^{-2} [\text{B}] + 3 \cdot 10^{-5} [\text{Si}]$$

速中性子放射化分析の適用例としては、N, F の定量⁹⁹⁾や Al-Ce 合金中 0.5~1.3% の Ce の迅速・非破壊分析¹⁰¹⁾などがみられる。

電子線加速器を利用する光量子放射化分析として、Al 中 Ga, Mn, Na, As の定量の検討が行われ、Al と性質が類似している Ga には放射化分析が有利としている¹⁰²⁾。

荷電粒子放射化分析はガス分析を始めとする非金属元素の高感度分析法として興味深い。12 種の共通試料について BCR (Commission of the European Communities) の中の Community Bureau of Reference) で共同研

究を実施した。3.4 MeV の $^{16}\text{O}(T, n)^{18}\text{F}$ 反応、不活性ガス融解法、14 MeV 速中性子放射化分析及び光量子放射化分析を並行実験¹⁰⁰⁾し、本法が高感度で選択的であるという結果を得た¹⁰³⁾。定量下限は 40~14 ppb で、妨害核反応は $^{20}\text{Ne}(T, an)^{18}\text{F}$ がある。原子炉級 Al 中 B の定量を検討し、LD は非破壊で 5.7 ppm \pm 10% であつた¹⁰⁴⁾。試料を 6 M 塩酸で溶解し陽イオン交換樹脂による分離濃縮により LD の改善ができる。Al 及び Al-Mg 合金中 B の定量において、 $^{10}\text{B}(p, \alpha)^7\text{Be}$, $^{10}\text{B}(\alpha, an)^7\text{Be}$, $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$ の反応を比較検討した¹⁰⁵⁾。プロトン照射は非破壊分析が可能である。第 2 の反応では、アセチルアセトン錯体としてマトリックスから抽出分離する。第 3 の反応では ^{11}C を CO_2 として分離し、1~33 $\mu\text{g/g}$ の B 定量で RSD は 5~9% であつた。Al-Ti 合金中 N の定量に際し、 $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$ 反応を検討した¹⁰⁶⁾。200 $\mu\text{g/g}$, 35 $\mu\text{g/g}$ の B 定量の RSD はそれぞれ 13% と 27% であり、感度は約 10 $\mu\text{g/g}$ であつた。分析時間は 1 試料約 3 min である。Al-Si 合金中 P の定量において、 $^{31}\text{P}(\alpha, n)^{34}\text{mCl}$ 反応を利用した¹⁰⁷⁾。1.7~2.5 $\mu\text{g/g}$ の P 定量の RSD は 1~24% であつた。一方、熱中性子放射化分析では沈殿分離を併用し、RSD は 0.3~7.5% であつた。

その他、Am-Be 同位体線源により、F, Al, Si が定量されている⁹⁹⁾¹⁰⁸⁾。いずれも主成分分析である。Al-Si 合金中の Si 分析¹⁰⁹⁾において、13% Si を 1% の精度で定量し、1 試料約 40 min で分析できる。Mg, Co, Ni, Cu は妨害しない。中性子吸収法により B の定量が行われた⁹⁹⁾¹¹⁰⁾。B の中性子吸収断面積は 790b と大きく、Al-5% Ti-1% B のような B が高含有量の場合に適用できる。H, Li, Cd, RE は 0.001% 以下の必要がある。0.6~1% の B に対し、原子発光分析と良好な一致を見た。一日 100 個の試料の分析が可能である。

4.7 その他

ポーラログラフィーの研究がいくつか見られる。直流ポーラログラフによる Al 合金中 Zn と Fe¹¹¹⁾、オッシロポーラログラフによる Ti, Zr, V, Nb, Si 含有 Al 合金中 Mo と W¹¹²⁾、交流ポーラログラフによる Al 合金中 Sb, Pb, Sn, Zn¹¹³⁾ などがあり、高純度アルミニウムを対象として、く形波ポーラログラフによる Zn¹¹⁴⁾、アノードイクストリップングによる微量 Cu, Pb, Tl, Cd, Zn の定量¹¹⁵⁾がみられる。

合金の主成分分析に滴定法の適用がある。Cr-Al-Fe 合金中 4~20% Al のキレート滴定法が報告された¹¹⁶⁾。滴定剤に HEDTA [*N*-(2-ヒドロキシルエチル)エチレンジアミン-*N*, *N'*, *N'*-三酢酸]、逆滴定剤として Zn 標準液、指示薬としてヒドロアジダゾールを用い、エチレンジアミン水溶液中で滴定した。Mn, Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Hg, Fe(III), Bi, Cr(III), Sb, Ce(III), La, Sn(IV), Ti(IV), Zr, Mo(VI) は妨害しない。

RSD は 0.2~1% である¹¹⁶⁾。Zn-Al 合金中 Al の滴定法もある¹¹⁷⁾。EDTA と Cu(II) 選択性電極を用いる。Al 合金中 5% 以上の Zn のキレート滴定法が検討された¹¹⁸⁾。エタノール-水混合液中で EDTA キレート滴定

を行う。6% までの Mn は影響なく、Be, Al, Fe(III), Ti(IV), Ge, Si, Zr(IV), Nb(V), Sb(V), Mo(VI), W(VI) の妨害は NH₄F または NaF の添加で抑制できる。Pb は BaSO₄ 共沈により、Cu(II) はアスコルビ

表 4 吸光光度法

試料	定量元素	備考	文献
Al-Si 合金	P	モリブドリン酸溶媒抽出, 多量の Si, As, W, Ge の妨害なし	128)
Al 及び Al 合金	Ga	2-ヒドロキソ-5-スルホアニリン-N-サリチリデン吸光光度法, 定量範囲 0.0005~0.03%	129)
Al 合金	Cu	エチルバイオレットと Cu(I) 塩素錯イオンのイオン会合抽出, Fe が Cu の 11000 倍量共存可, モル吸光係数約 10 ⁵	130)
Al 合金	Cu, Fe	Cu はジエチルジチオカルバミン酸, Fe はスルホサルチル酸吸光光度法, 金属材料鑑別用簡易比色定量法	131)
Al	Cu, Fe	チオシアン酸カリウム, 1-(2-ピリジアゾ)-2 ナフトール, クロロホルム抽出, 5×10 ⁻⁴ ~5×10 ⁻² %, RSD 3.6~7.2%	132)
Al	Cu, Fe, Ti, Co	ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム, トリオクテルアミン抽出	133)
Al 合金	Ti, Sc	アルセナゾ III 吸光光度法, 50 ml 中 20 mg 以下の Fe, Ni, Cr, Be, Mg, Zn は妨害なし, Ti 0.01% 以上, Si 0.002% 以上, モル吸光係数 16.8×10 ³	134)
Al 合金	Bi	フェニルヒドラゾン-1,3,3-トリメチル-2-ホルミルインドリン, よう素錯体抽出吸光光度法, Bi の 300 倍以上の Na, K, Ba, Sr, Mg, Al, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, Fe, Cu は妨害なし, モル吸光係数 3.9×10 ⁴	135)
Al 合金	Zn	Cadion 2B (4-ニトロナフチルジアゾアミノアゾベンゼン), トリトン X-100, Ba, Be, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Sn(IV), Ti(IV) は妨害, モル吸光係数 1.0×10 ⁵	136)
Al 触媒	Pt	SnCl ₂ 吸光光度法とリン酸トリブチル四塩化炭素抽出吸光光度法	137)
Mg-Al スピネル	ランタノイド, Y	1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイルピラゾロン-5 抽出分離アルセナゾ III 吸光光度法, 5×10 ⁻³ ~2×10 ⁻¹ % の RSD 5% 以下	138)

表 5 析出物分析法

試料	析出物	備考	文献
鋳造用 Al 合金	σ -Al(Fe, Mn)Si, β -Al Fe Si, Al Cu Mn Fe, Al Mg Fe Si, Mg ₂ Si, Al Cu Ni, Al Cu Si Mg	バルク及びフェノール溶解法で抽出した析出物の XMA 定量分析, 同定は X 線解析	141)
Al-Fe Al-Mn-Mg Al-Mg-Si } 合金	Mg ₂ Si, σ -Al(Mn, Fe)Si, Al ₆ (Mn, Fe)	フェノール溶解法で抽出した析出物の ICP 発光分析による定量, 同定は X 線解析	142)
Al 合金	Al _m Fe, Al ₆ Fe, Al ₆ (Fe, Mn), Al ₂ Cu, Al ₂ CuMg, Al ₅ Cu ₂ Mg ₃ Si ₆ , Mg ₂ Si, MgZn ₂ , π -AlMgFeSi, Al ₃ Fe, α -AlFeSi, β -AlFeSi	フェノール溶解法で抽出	143)
Al 及び Al 合金		フェノール溶解法で抽出	144)
高純度 Al	Al ₂ O ₃	フェノール溶解法で抽出, 原子吸光法が吸光光度法で定量	145)
Al-Si 合金	Al ₄ FeSi ₂ , Al ₃ Ti, Al ₃ Ca, Al ₃ Fe, Al ₅ FeSi, CaSi ₂ , Fe ₂ Si ₅ , TiSi ₂	化学抽出分離	146)
Al 合金	酸化物, ほう化物, Al ₃ Ti	酸処理, 発光及び蛍光 X 線分析で組成を決定, X 線回折, 走査型電子顕微鏡で同定	147)
Al 合金	Al ₃ Ni ₂ , Mg ₂ Si, Al ₃ Ni	1M NaOH でマトリックスを溶解, 2~5 μ m の微小析出物を微小領域 X 線回折で同定	148)
Al	Al ₄ C ₃	50% NaOH 及び 5% H ₂ SO ₄ で分解, 生成したメタンをガスクロマトグラフで定量, LD 0.2 ppm	149)
Al 箔	Al ₂ O ₃ , TiC, TiB ₂ , B ₃ N ₄	赤外線吸収法	150)
Al (99.9%)	TiB ₂	EPMA で存在状態 (粒子径, 化学種) を決定	151)
Cu-Zn-Al 形状記憶合金	析出相	EPMA により微小析出相の組成を決定	152)
Al 合金	Al, Li, Cu, Fe, Zr を含む析出物	イオン化エネルギー損失分光 (EELS) による半定量分析	153)
Al-Li 合金	α 固溶体及び Al ₃ Li 中 Li 量	EELS 法, 正確な部分断面積値を決定	154)
Al-Li 合金	δ 相 (Al ₃ Li 相)	EELS 法, Al:Li 比を決定	155)
Al	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , AlN	臭素-メタノール溶解法, X 線回折, 14 MeV 中性子放射化, 化学分析	156)

ン酸-チオ尿素-1, 10-フェナントロリンの添加で抑制する。RSDは0.2~0.5%である。Al-Cu-Zn合金中CuとZnのキレート滴定法の報告がある¹¹⁹⁾。ガラス電極とCyDTA-NaOH標準溶液を用いる。RSDは±0.5%以内であった。Al合金中のSrの滴定法において、溶媒抽出分離後、EGTA〔(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ〕四酢酸で滴定する方法が検討された¹²⁰⁾。LDは10ppmでRSDは0.5~1.5%である。

Al中微量Gaの高感度分析の研究として蛍光分析が行われている。例えば、N-オキサリルアミン(サリチルアルデヒドヒドラゾン)により227ng/mlのGaを定量¹²¹⁾、2-ピドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデンにより0.05ppm~0.02%のGaを定量し¹²²⁾、2-ピドロキシベルズアルデヒド-チオセミカルバゾンにより0.0001~0.02%のGaを定量¹²³⁾し、ピリジン-2-カルボアルデヒド誘導体で5~500ppbのGaを定量¹²⁴⁾している。一般にGaのクロロ錯体を有機溶媒に抽出分離後定量している。

Fの定量法に関して次のような方法も見られる。Al産業関連のF分析として、イオン選択性電極の採用がある¹²⁵⁾。ふつ化物の気化分離の必要がない。また、電算機付きのイオン選択性電極による電位差分析装置を開発した¹²⁶⁾。150~200分析/8hの能力を持つ。高純度アルミニウム中微量Fの定量が検討された¹²⁷⁾。ヘキサメチルジシリルアミン〔(CH₃)₃Si₂NH〕とFが蒸発性化合物を形成する。蒸発分離後吸収液に導きイオン選択性電極で定量する。感度は5×10⁻⁴%である。

Al及びAl合金の吸光光度分析の研究も比較的多い。それらをまとめて表4に示す。分離定量法の研究に、Sc含有Al合金中希工類元素の抽出クロマトグラフィ¹³⁹⁾及び、機能性キレートろ紙による多量Al中Sc及びZrの分離定量¹⁴⁰⁾などがある。

その他、析出物の分析も重要課題である。分析例を表5に示す。

5. おわりに

以上、分析法について記述したが、Al及びAl合金分析において非常に重要な問題はサンプリングである。機器分析、ガス分析¹⁵⁷⁾などで特に大切な問題である。放射化分析以外のガス分析についてふれなかつたが、不活性ガス融解法によるAl及びAl合金粉中酸素分析について著者らが報告している¹⁵⁸⁾。

近年、ICP-質量分析装置やグロー放電質量分析装置が開発された。これら新しい分析技術の導入も進んでいくことであろう。また、市販の高純度酸類も容易に入手できるようになった。更に、高純度融解剤製造も整備されてきているとのことである。これら周辺技術の進歩と共に分析技術も一段と前進することであろう。表面分析、状態分析と共に溶湯の直接分析(介在物を含む)の面で

も今後の発展が期待されることである。

文 献

- 1) 泉 巖, 畦上 尚: 軽金属, **33** (1983), p. 689
- 2) 益田敏彦, 加藤厚司, 芝田時男, 阿部勝正: 住友化学(1981) **2**, p. 53
- 3) 藤沼 弘: ぶんせき (1986) **5**, p. 316
向井孝一, 河田秀俊, 佐藤充弘, 篠原久男, 公口政行: ぶんせき (1981) **2**, p. 107
- 4) H. J. SEIM and R. C. CALKINS: Anal. Chem., **51** (1979), p. 170R
- 5) 軽金属協会分析委員会, アルミニウム中の微量成分の分析法(軽金属協会編) (1978)
- 6) 桜井定人, 酒井光生, 水野孝一, 蟹江照行: 名市工研研究報告 (1984) **69**, p. 15
- 7) M. N. GORLOVA: Zavod. Lab., **49** (1983), p. 4
- 8) P. BURBA and P. G. WILLMER: Fresenius' Z. Anal. Chem., **322** (1985), p. 266
- 9) H. J. SEIM: ASTM Spe. Tech. Publ. (1987) **944**, p. 17
- 10) 原田芳文: 福岡県金属工業試験場研究報告 (1981), p. 131
- 11) H. BERNDT and J. MESSERSCHMIDT: Fresenius' Z. Anal. Chem., **299** (1979), p. 28
- 12) L. P. PANDEY, K. K. GUPTA, N. JHAS, P. DASGUPTA and N. N. CHATTERJEE: Fresenius' Z. Anal. Chem., **329** (1988), p. 795
- 13) A. J. ALLERFERNANDEZ: Aluminium, **58** (1982), p. 660
- 14) J. L. BERNAL, M. J. DEL NOZAL, L. DEBAN and A. ALLER: Talanta, **29** (1982), p. 1113
- 15) B. ROZANSKA and Z. RKO-TRYBUYA: Chem. Anal. (Warsaw), **25** (1980), p. 295
- 16) M. N. GORLOVA and Yu. D. KORNYUSHKOVA: Zavod. Lab., **50** (1984), p. 26
- 17) B. A. MILNER, P. J. WHITESIDE and W. J. PRICE: Anal. Chim. Acta, **109** (1979), p. 165
- 18) 藤沼 弘, 吉森孝良: 軽金属, **32** (1982), p. 46
- 19) 内田哲男, 磯山博文, 小島 功, 飯田忠三: 分析化学, **36** (1987), p. 23
- 20) E. T. KABESHOVA, G. A. OKUNOVA and L. V. MOLCHANOVA: Zavod. Lab., **48** (1982), p. 36
- 21) K. KATO: Fresenius' Z. Anal. Chem., **326** (1987), p. 524
- 22) D. R. TALLANT: Anal. Chem., **52** (1980), p. 1780
- 23) J. L. BERNAL, M. J. DEL NOZAL, L. DEBAN and A. J. ALLER: Talanta, **28** (1981), p. 469
- 24) A. J. ALLER: Anal. Chim. Acta, **134** (1982), p. 293
- 25) A. A. NEMODRUK and A. M. PASHADZHANOV: Zh. Anal. Khim., **37** (1982), p. 442
- 26) K. MATSUSAKI and T. YOSHINO: Technol. Rep. Yamaguchi Univ., **3** (1985), p. 289
- 27) K. MATSUSAKI and T. YOSHINO: Anal. Chim. Acta, **157** (1984), p. 193
- 28) K. MATSUSAKI and T. YOSHINO: Anal. Chim. Acta, **144** (1982), p. 189
- 29) M. N. GORLOVA and N. D. VELLEVA: Zavod. Lab., **48** (1982), p. 31
- 30) 久我和夫: 分析化学, **30** (1981), p. 529
- 31) K. BÄCHMANN, C. ZIKOS and C. SPACHIDIS: Fresenius' Z. Anal. Chem., **296** (1979), p. 374
- 32) K. TAKADA: Anal. Sci., **3** (1987), p. 221
- 33) V. V. RYZHOV, V. P. IVANOV and I. I. FISHMAN: Zavod. Lab., **50** (1984), p. 39
- 34) J. A. C. BROEKAERT, F. LEIS and G. DINCLER: Analyst, **108** (1983), p. 717
- 35) A. F. WARD and L. F. MARCIELLO: Anal. Chem., **51** (1979), p. 2264

- 36) A. G. PAGE, K. H. MADRASWALA, S. V. GODBOLE, V. S. MALLAPURKAR and B. D. JOSHI: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **316** (1983), p. 713
- 37) A. LORBER, Z. GOLDBART, A. HAREL, E. SHARIT and M. ELDAN: *Spectrochim. Acta*, **41B** (1986), p. 105
- 38) H. S. MAHANTI and R. M. BARNES: *Appl. Spectrosc.*, **37** (1983), p. 261
- 39) 内田 弘, 松井 浩: *分光研究*, **27** (1978), p. 110
- 40) R. M. BARNES, L. FERNANDO, S. J. LU and H. S. MAHANTI: *Appl. Spectrosc.*, **37** (1983), p. 389
- 41) 原田芳文, 倉田奈津子: *分析化学*, **34** (1985), p. 175
- 42) G. KUDERMANN and K. H. BLAUFUSS: *Mikrochim. Acta*, **2** (1985), p. 85
- 43) D. SOMMER, K. OHLS and A. KOCH: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **306** (1981), p. 372
- 44) T. ISHIZUKA and Y. UWAMINO: *Spectrochim. Acta*, **38B** (1983), p. 519
- 45) B. BRÜGGEMANN, G. KUDERMANN and C. LÜHRS: *Erzmetall*, **40** (1987), p. 120
- 46) J.-L. FORTIER and C. TREMBLAY: *Light Met.* (1984), p. 1373
- 47) 軽金属協会分析委員会第2小委員会, *軽金属*, **34** (1984), p. 49
- 48) F. J. HAFTKA and U. MANNWEILER: *Erzmetall*, **38** (1985), p. 480
- 49) I. P. SELEZNEVA, N. G. SUSLOVA and S. B. SHAEVICH: *Zavod. Lab.*, **49** (1983), p. 42
- 50) Yu. G. KUZNETSOV: *Zavod. Lab.*, **51** (1985), p. 36
- 51) P. J. NASSIFF, J. C. SCHMITT and J. R. TATOSKY: *Trans. Am. Foundrymen Soc.*, **91** (1983), p. 225
- 52) M. BRILL: *Aluminium*, **56** (1980), p. 759
- 53) A. STRASHEIM, R. H. SCOTT, N. M. WALTERS and A. R. OAKES: *Spectrochim. Acta*, **33B** (1978), p. 447
- 54) N. A. MOROZOV: *Zavod. Lab.*, **52** (1986), p. 21
- 55) N. A. MOROZOV, V. E. MELBNEKOV and N. E. EGNATOVA: *Zavod. Lab.*, **51** (1985), p. 20
- 56) G. ROTAMARTIR: 6th World Conf. Investm. Cast 1984 (1984), p. 6. 01
- 57) L. C. CHANDOLA: *Indian J. Technol.*, **19** (1981), p. 379
- 58) 鈴木祝寿, 松本三郎, 伊藤醇一: *分析化学*, **19** (1970), p. 1523
- 59) 松本三郎: *分析化学*, **21** (1972), p. 342
- 60) 小谷直美, 五藤 武, 松村哲夫, 成田貴一: *日本金属学会誌*, **38** (1974), p. 63
- 61) 園田 司, 赤松 信: *X線分析の進歩*, **17** (1985), p. 177
- 62) 安田英雄: *京都市工試研究報告*, **8** (1980), p. 48
- 63) 丸 義輝: *科学警察研究報告*, **36** (1983), p. 205
- 64) Y. M. GURVICH: *Adv. X-Ray Anal.*, **30** (1987), p. 265
- 65) M. BRILL: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **244** (1969), p. 36
- 66) 深沢 力, 恒川 修, 水池 敦: *分析化学*, **19** (1970), p. 443
- 67) 山本善一, 山岸英樹, 上田俊三: *日本化学会誌* (1975) **1**, p. 78
- 68) 大楠 弘, 杉野原幸夫: *九州工大研究報告*, **36** (1978), p. 25
- 69) 辻村 博, 高木信幸: *神奈川県工誌研究報告*, **55** (1984), p. 58
- 70) E. Van HOYE, F. ADAMS and R. GIJBLs: *Talanta*, **25** (1978), p. 73
- 71) H. E. BESKE, J. M. WELTER, G. FRERICHS and F. G. MELCHERS: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **309** (1981), p. 269
- 72) G. MATHIEU and L. LAMBERTS: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88** (1979), p. 21
- 73) M. ITO, S. SATO and K. YANAGIHARA: *Anal. Chim. Acta*, **120** (1980), p. 217
- 74) 鈴木 進, 岸本睦義, 高橋三幸, 野村 晃: *東北大学金属材料研究所共通施設技術報告*, **11** (1985), p. 27
- 75) VG Isotopes Ltd. *Technical Information*, No. 02. 712
- 76) P. LATY, R. FIGARET and F. DEGREVE: *Colloq. Eur. Surfaces Vide Metall* (1978), p. 29
- 77) E. TAYLOR, B. BLANCHARD and J. C. VILLEGIER: *Surf. Interface Anal.*, **10** (1987), p. 1
- 78) J. VERLINDEN, K. SWENTERS and R. GIJBELS: *Spectrochim. Acta*, **39B** (1984), p. 1573
- 79) J. GIBER, I. V. PERCZEL and F. PAVLYAK: *Period Polytech. Chem. Eng.*, **25** (1981), p. 23
- 80) H. PUDERBACH: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **314** (1983), p. 260
- 81) I. OLEFJORD and A. KARLSSON: *Alum. Technol.*, **86** (1986), p. 383
- 82) F. DEGREVE, S. DERMARKAR and A. DUBUS: *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall*, **79** (1982), p. 486
- 83) 本間中八郎, 黒沢 賢, 川島 泉, 山脇正隆, 田中尚武: *電気通信研究所研究実用化報告*, **29** (1980), p. 1557
- 84) J. KRTEL, F. SUS, V. KUVIK and E. KLOSOVA: *Radioanal. Nucl. Chem.*, **106** (1986), p. 319
- 85) A. I. BORISKIN, A. S. BRYUKHANOV, Y. A. BYKOVSKII, V. M. EREMNO and I. D. LAPTEV: *Sov. J. Quantum. Electron*, **13** (1983), p. 875
- 86) I. M. DALE: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **59** (1983), p. 181
- 87) J. VUCINA, V. SCEPANOVIC and R. DRASKOVIC: *J. Radioanal. Chem.*, **44** (1978), p. 371
- 88) G. BEURTON: *Analisis*, **9** (1981), p. 21
- 89) S. NIESE: *Kernenergie*, **25** (1982), p. 476
- 90) K. P. EGGER and V. KRIVAN: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323** (1986), p. 827
- 91) M. M. USMANOVA, R. A. KUZNETSOV, T. A. YANKOVSKAYA, E. P. KHOLYAVKO and A. A. KHODZHAMBERDYEVA: *Zh. Anal. Khim.*, **39** (1984), p. 286
- 92) N. B. KIM and H-i. BAK: *J. Korean Nucl. Soc.*, **12** (1980), p. 29
- 93) A. MIZOHATA, T. MAMURO and T. TSUJIMOTO: *J. Radioanal. Chem.*, **42** (1978), p. 143
- 94) L. C. BATE: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **26** (1976), p. 83
- 95) G. BEURTON: *J. Radioanal. Chim.*, **77** (1983), p. 123
- 96) K. P. EGGER and V. KRIVAN: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **327** (1987), p. 119
- 97) 平井昭司, 早川泰弘: *分析化学*, **36** (1987), p. 284
- 98) E. PITT, A. SCHARMANN, B. WERNER and M. SELDERS: *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.*, **12** (1986), p. 805
- 99) G. BEURTON and F. DUGAIN: *J. Radioanal. Chem.*, **55** (1980), p. 395
- 100) G. KRAFT: *Metall*, **32** (1978), p. 560
- 101) J. MAYER and I. KASPARC: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **38** (1979), p. 313
- 102) 成田英夫, 諸井 高: *Radio. Isotopes*, **28** (1979), p. 636
- 103) M. VALLADON, A. GLOVAGNOLI and J.-L. DEBRUN: *Analisis*, **6** (1978), p. 452
- 104) N. B. KIM and H-i. BAK: *J. Korean Nucl. Soc.*, **13** (1981), p. 229
- 105) R. MORTIER, C. VANDECASTEELE, K. STRIJCKMANS and J. HOSTE: *Anal. Chem.*, **56** (1984), p. 2166
- 106) C. VANDECASTEELE, K. STRIJCKMANS, R. KIEFFER and J. HOSTE: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **38** (1979), p. 261
- 107) P. GOETHALS, C. VANDECASTEELE and J. HOSTE: *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978), p. 63
- 108) G. BEURTON: *Rev. Alum.* (1982) **523**, p. 513
- 109) H. C. GRIFFIN: *J. Radioanal. Chem.*, **79** (1983), p. 135
- 110) M. PATRICOT: *Analisis*, **5** (1977), p. 236
- 111) W. STEFAŃSKA, S. RUBEL and A. MACIEJEWSKA: *Chem.*

- Anal. (Warsaw), 29 (1984), p. 461
- 112) D. I. KURBATOV, A. V. TRUBACHEV, A. V. ANTONOV and S. B. ILKOVA: *Zavod. Lab.*, 50 (1984), p. 6
- 113) T. Ya. VRUBLEVSKAYA, O. M. SHUTER and A. I. BROVKIMA: *Zavod. Lab.*, 49 (1983), p. 4
- 114) 吉村 坦: 分析化学, 30 (1981), p. 347
- 115) M. M. PALRECHA, A. V. KULKARNI and R. G. DHANESHWAR: *Analyst*, 111 (1986), p. 375
- 116) Y.-x. GU, Z.-r. LU and W.-y. CHEN: *Talanta*, 32 (1985), p. 1119
- 117) H. F. STEGER: *Talanta*, 30 (1983), p. 717
- 118) Z.-r. LU and Y.-x. GU: *Talanta*, 30 (1983), p. 851
- 119) F. FRENZEL and M. RASHIED: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 325 (1986), p. 395
- 120) A. ALLER: *Mikrochim. Acta*, 1 (1986), p. 15
- 121) F. DEPABLOS, G. GALAN and J. G. ARIZA: *Talanta*, 34 (1987), p. 835
- 122) 出口正一, 和田和人, 森重清利, 奥村逸男, 山口研二: 分析化学, 33 (1984), p. 223
- 123) 出口正一, 大木時夫, 森重清利: 分析化学, 30 (1981), p. 104
- 124) M. C. MOCHÓN, J. L. G. ARIZA and A. G. PÉREZ: *Analyst*, 110 (1985), p. 301
- 125) T. A. PALMER and J. R. SKARSET: *Aluminium*, 58 (1982), p. 410
- 126) K. NAGY: *TMS Pap. Sel. (USA)*, A-78-39 (1978), p. 17
- 127) G. DINGLI, W. JUHUANG, C. JINBIAO and N. FENG: *Anal. Proceedings*, 24 (1987), p. 342
- 128) A. J. ALLER: *Aluminium*, 58 (1982), p. 206
- 129) 出口正一, 菊池祥泰, 森重清利: 広島大学工学部研究報告, 32 (1983), p. 41
- 130) 山本幸市, 本水昌二: 分析化学, 36 (1987), p. 343
- 131) 小沢敏夫: 分析化学, 34 (1985), p. T16
- 132) V. V. BARDIN, M. I. BULATOV and N. P. MUKHOVIKOVA: *Zavod. Lab.*, 47 (1981), p. 7
- 133) N. P. OLENOVICH, G. A. KOZAK and V. V. VANNIKOVA: *J. Appl. Spectrosc.*, 30 (1979), p. 706
- 134) P. K. SPETZBIN and O. N. LBOV: *Zavod. Lab.*, 51 (1985), p. 5
- 135) K. N. BAGDASAROV, G. G. SHCHEMELEVA, N. E. CHESHUSHKOVA and N. E. SHCHELEPIN: *Zavod. Lab.*, 50 (1984), p. 6
- 136) N.-k. SHEN and W.-t. CHU: *Analyst*, 112 (1987), p. 301
- 137) C. RÓZYCKI: *Chem. Anal. (Warsaw)*, 25 (1980), p. 1075
- 138) N. T. SIZONENKO, L. V. GUDZENKO and A. Ya. NIKOLENKO: *Zh. Anal. Khim.*, 35 (1980), p. 275
- 139) L. M. TOLDOVA and G. P. PLESHAKOVA: *Zh. Anal. Khim.*, 33 (1978), p. 1129
- 140) 笹岡伸光, 森重清利, 重松恒信, 西川泰治: 分析化学, 36 (1987), p. 722
- 141) 長田義男, 小林康夫, 佐藤京司, 磯部俊夫: 軽金属, 36 (1986), p. 537
- 142) 佐藤 健, 泉 巖: 軽金属, 35 (1985), p. 647
- 143) 佐藤 健, 泉 巖: 軽金属学会秋期大会講演概要 (1985) 68, p. 55
- 144) K. SATO and I. IZUMI: 分析化学, 33 (1984), p. E495
- 145) K. MATSUMOTO, S. KOIZUMI and T. KIBA: *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980), p. 149
- 146) N. B. KOZLYUKOVA, N. A. VLASOV, A. V. KYUN and S. B. SHAEVICH: *Zavod. Lab.*, 48 (1982), p. 22
- 147) C. J. SIMENSEN and G. STRAND: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 308 (1981), p. 11
- 148) 鈴木 功, 山下 務: 分析化学, 36 (1987), p. 808
- 149) C. J. SIMENSEN: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 292 (1978), p. 207
- 150) L. A. MENEVA, V. E. MARENCHIEVA, M. N. NABOKA and V. A. DODKEN: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhol.*, 23 (1980), p. 299
- 151) P. KARDUCK, H. J. SCHÜRHOFF and W. G. BURCHARD: *Mikrochim. Acta*, 1 (1983), p. 231
- 152) E. Van CAPPELLEN and J. Van LANDUYT: *Anal. Chim. Acta*, 195 (1987), p. 257
- 153) T. MALIS: *Alum. Lithium Alloys* 3 (1986), p. 351
- 154) D.-r. LIU and D. B. WILLIAMS: *Microbeam Anal.* (1986) 21, p. 425
- 155) H. M. CHAN and D. B. WILLIAMS: *Philos Mag. B*, 52 (1985), p. 1019
- 156) M. JACOB, P. GLAVIE, J. M. LEVERT and C. CONTI: *Anal. Chim. Acta*, 144 (1982), p. 283
- 157) H. FÖSTER, G. KOVACS, M. DALKOWSKI and I. SCHOEFER: *Neue Huefte*, 30 (1985), p. 126
- 158) 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 49 (1985), p. 650
- 159) 原田芳文: プラズマスベクトロスコピー, 6 (1986), p. 136
- 160) 安藤順一, 内田 弘: プラズマスベクトロスコピー, 5 (1985), p. 194