

極低炭素定量用鉄鋼認証標準物質の調製と その認証値の決定

針間矢 宣一*

Preparation and Decision of Consensus Value for Steel Reference Materials
of Micro Trace Carbon Determination

Sen-ichi HARIMAYA

Key words : analysis of carbon in steel ; ultra-trace carbon ; combustion infrared absorptiometry ; certified reference materials.

1. 緒言

製鋼操業技術の改善によって、自動車用薄鋼板などに用いる極低炭素鋼中の炭素含有率を10ppm以下に低減可能となり¹⁾²⁾、品質管理上精度よく正確な微量炭素を定量する技術の確立が緊急かつ重要な課題となっている。

JIS鉄鋼化学分析法³⁾には、基準法といえる重量法をはじめ、ガス容量法、導電率法、電量法および赤外線吸収法が、またISO⁴⁾には、高周波誘導加熱燃焼赤外線吸収法が規定されているが、それらの適用下限は、せいぜい0.001% (m/m)であり、極低炭素含有率の定量には幾つかの難点があって、それらを適用した定量値は信頼性に欠けると考えられる。極低炭素含有率の定量には、高感度な分析装置の開発および高感度化に対応した分析技術の確立が必要であるばかりでなく、日常作業分析の管理に不可欠な鉄鋼認証標準物質の整備も必要欠くべからざることである。

これまで、20ppm前後の認証値のついた極低炭素含有率の鉄鋼標準物質は、例えば、JSS 002-3 (9 ppm), JSS 003-3 (11ppm), ECRM 088-1 (25ppm), CMSI 1001 (16ppm), CMSI 1010a (15ppm) などがあるが、いずれも現行法の低濃度側への外挿か、又は試料表面に極微量付着する炭素分を除去しない方法で求められている。それらのうちのJSS 003-3 (11ppm) に例をとってみると、今回標準化した方法で定量すれば7 ppm程度であって、これまでの認証値11ppmとの間に4 ppmの差があった。このような事実からも空試験値の低減および安定化、表面付着炭素分の除去法、試料の形状などについて極低炭素定量用の条件を設定すべきことが必須であると判断された。

幸いにして0.01ppmの感度をもつ分析装置が市販され始めたので、その装置の標準化作業を行いながら鉄鋼認証標

準物質の調製とその認証値の決定を行う作業グループを(社)日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会内に設置することになった。この作業グループは、「極低炭素含有率認証値決定に関するワーキンググループ」と命名され、平成3年6月から平成5年2月までの間、次に示すメンバーが参加して活動を行った。

〔ワーキンググループメンバー〕

リーダー	針間矢 宣一	川鉄テクノリサーチ(株)
委員	稲本 勇	新日本製鉄(株)
	猪熊 康夫	住金テクノロジー(株)
	河村 恒夫	(株)コベルコ科研
	高田九二雄	東北大学金属材料研究所 (共同実験のみの参加)
	田中 清之	日新製鋼(株) (後半は、世羅勝治に交代)
	辻 勝也	(株)堀場製作所
	吉川 裕泰	NKK
幹事	大槻 孝	(社)日本鉄鋼協会

以下、ワーキンググループ(略称、WG)活動の成果について報告する。

2. ワーキンググループ活動の目標

鋼中極低炭素定量専用の鉄鋼認証標準物質の調製とその認証値の決定のため、次の作業を行う。

- 1) 極低炭素定量専用鋼シリーズの品種の選定と試料調製方法の検討
- 2) 認証値決定のための極低炭素定量方法の検討
- 3) 極低炭素定量専用鋼シリーズの認証値の決定

平成6年1月19日受付 平成6年9月2日受理 (Received on Jan. 19, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994) (依頼技術資料)

* 川鉄テクノリサーチ(株)分析・評価センター (Chemical and physical analysis center, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

3. 実験方法

3.1 装置および器具

極低炭素定量装置には、電気抵抗加熱燃焼—赤外線吸収方式のEMIA-U511[(株)堀場製作所製]を採用した。なお、一部の実験室ではデータ処理機[(株)日立製作所製, D-6000型又はD-6100型]を接続して用い、更にCO検出器に出力端子を取付けCO₂およびCOのアナログ出力を同時に測定できるように改造して使用した。

磁器燃焼ボートは、日本化学陶業(株)製のNo.6Aを、また磁器燃焼ボートカバーには同社製のNo.Bを、それぞれ1200°C以上で2~3時間加熱してデシケータ中に保存し、使用する直前に、さらに1250°Cで数分間空焼きした後、使用した。

3.2 試薬

炭素定量用の化学基準物質としては、スクロース、しゅう酸ナトリウム、こはく酸、炭酸ナトリウムおよび炭酸カルシウムを検討した。炭酸カルシウムは180°Cで、その他の試薬は100~105°Cで、2.5時間乾燥した後、デシケータに入れて保存した。

炭酸カルシウムは微量化学はかりを用いて石英ボート(30×10mm)に直接はかり採り、その他の試薬は、脱炭酸水を用いて種々の濃度溶液を調製し、その100μlを分取して石英ボート(30×10mm)に移し入れ、95~100°Cで乾燥して水分を除去した後、化学基準物質として使用した。

3.3 定量操作

試料1.0gを1mgのけたまではかり採って、磁器燃焼ボートに移し入れ、助燃剤として、すず0.5gを試料の上に加える。この磁器燃焼ボートを1250°Cに加熱されている燃焼管の中央部に挿入し、直ちに気密に栓をした後、酸素を送入する。試料の燃焼が終了すれば、発生したCO₂およびCOに基づく赤外線吸収量のうち、あらかじめ調査した抽出パターンから鋼中に存在する炭素量に相当する赤外線吸収量を測定し、検量線から炭素含有率を定量する。

上述の方法は、この方法に関する鞍掛らの報告⁵⁾および各実験室における実用経験を基にした素案を、各実験室で検討して修正を行って最終案とした。

4. 実験結果および考察

4.1 極低炭素定量専用鋼シリーズの品種の選定と試料調製法の検討

4.1.1 極低炭素定量専用鋼シリーズの品種の選定

極低炭素定量専用鋼シリーズとして、極微量域の炭素検量線が作成可能な4種の試料を作成することとし、その素材組成をTable 1に示した。

4.1.2 鉄鋼標準物質の試料調製についての検討

鋼片をセーパーで切削して得られたチップから250~1410μmの大きさのものを集め、これを3等分して次のようにそ

Table 1. Chemical component of samples for micro trace carbon determination. % (m/m)

Element JSS*No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	N
1201-1	0.0005	0.004	0.004	0.0004	0.0002	0.0014	0.0021
1202-1	0.005	0.001	0.36	0.015	0.018	—	0.0020
1203-1	0.010	0.094	0.33	0.074	0.013	0.01	—
1204-1	0.018	0.20	0.31	0.002	0.003	—	—

*JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials

Table 2. Distribution of the chip size and determination of carbon content Test sample: JSS 003-3

crushing chip size μm	without		manual		automatic	
	ratio %	C content ppm(m/m)	ratio %	C content ppm(m/m)	ratio %	C content ppm(m/m)
-1410						
+1190	7.8	7.1	1.7	7.4	2.1	7.8
+1000	54.3	7.0	26.7	7.2	24.8	7.3
+710	36.1	8.6	66.5	7.8	67.5	7.7
+500	1.5	10.3	3.7	9.6	4.6	9.0
+250	0.3	—	1.0	13.1	0.8	19.7
-250	0.07	—	0.4	—	0.2	—

れぞれ打碎方法を変えた試料を調製し、粒度分布を測定し、更に、炭素含有率を定量してTable 2の結果を得た。

- ① 打碎なし。
- ② ステンレス鋼乳鉢で、手動で3分間打碎。
- ③ ステンレス鋼乳鉢で、スタンプミルを用いて3分間打碎。

Table 2の結果から鉄鋼標準物質の試料粒度は、710~1410μmの間のチップサイズに調製すれば再現精度の良い試料が調製できることが判明した。このことから、Table に示した4種類の素材を切削してその試料粒度を710~1410μmの間のチップサイズに調製した。

なお、打碎なしの状態では、チップの表面積が大きいため経時的に付着炭素分が多くなる可能性が高くなることが想定されるので、打碎してチップ表面を滑らかにして表面積を可能な限り小さくした。

4.2 極低炭素定量方法の検討

4.2.1 鋼試料燃焼の際のCO₂抽出パターンについて

EMIA-511を用いて、鋼試料を燃焼させた際に得られるCO₂抽出パターンをFig. 1に示す。図中の①は巻き込んだ大気中の炭素、②は試料表面に付着していた炭素、③は鋼中に含まれていた炭素から発生したCO₂の抽出ピークであることが、鞍掛ら⁵⁾の実験によって実証されている。したがって、鋼中の炭素含有率は、③の抽出ピークに相当する赤外線吸収量を積分して測定すればよいことになる。

更に、データ処理器を接続させれば、各ピークの積分量から表面付着炭素量と鋼中の炭素含有率とを分別定量することが可能である。

4.2.2 化学基準物質の選択

定量装置の標準化に用いる化学基準物質としては、ISO

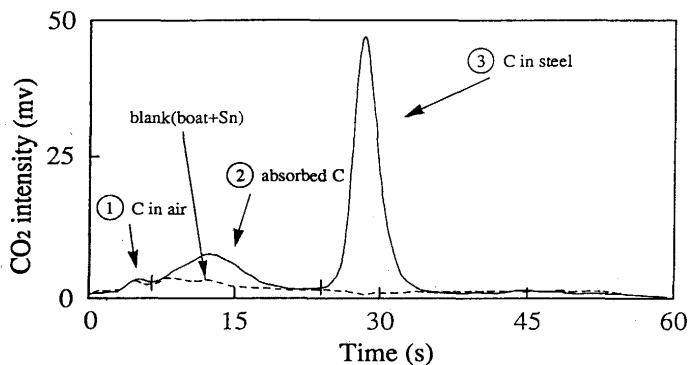


Fig. 1. CO₂ extraction pattern of steel sample combustion (JSS 003-3).

9556 (鉄および鋼—炭素定量方法—高周波誘導加熱燃焼赤外線吸収法)に採用されているスクロース⁴⁾⁷⁾の他に、しゅう酸ナトリウム、こはく酸、炭酸ナトリウム及び炭酸カルシウムについても比較検討した。その結果は、次のとおりであった。

(1)スクロース スクロース溶液 (100 μ gC相当量)を分取して石英ボートに移し入れ、乾燥した後、磁器燃焼ボートにのせ、燃焼管内に挿入して燃焼管内温度を1200~1350 $^{\circ}$ Cに変化させた場合の酸化炭素 (CO₂およびCO) の抽出パターンをFig. 2に示した。また、磁器燃焼ボートの挿入位置を、燃焼管の均熱帯の中心部 (燃焼管入口から30cmの位置) およびその手前 (燃焼管入口から25cmの位置) と変化させて燃焼管内温度を1200~1350 $^{\circ}$ Cに変化させた場合のCO₂発生率を調査した結果をFig. 3に示した。Fig. 2からスクロースを燃焼させた場合は、CO₂およびCOの両者が発生し、その比率は燃焼管内温度に応じて変化することが分かった。いずれにしてもCO₂およびCOの発生比率は、鉄鋼試料を燃焼

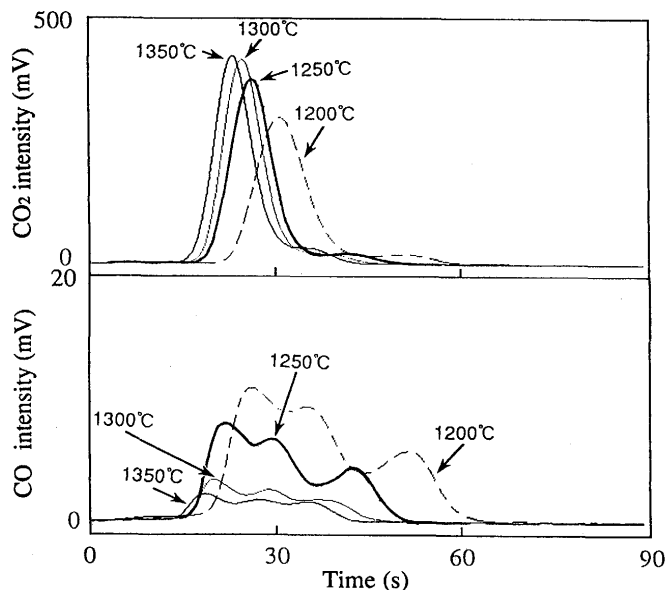


Fig. 2. Detected gases pattern in combustion of sucrose according to furnace temperature.

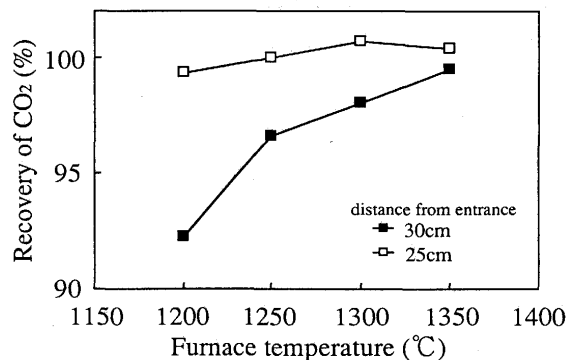


Fig. 3. CO₂ recovery in combustion of sucrose according to furnace temperature.

させた場合 (COの発生率は1%弱)と大幅に異なり、使用されている赤外線吸収量測定センサーの特性上、このままではスクロースを検量線作成用基準物質として使用することは不可能と考えられた。しかし、Fig. 2の結果は、燃焼管内温度が高くなるとCOの発生が少なくなる傾向があることを示しているので、燃焼ボートの挿入位置を変化させてスクロースを燃焼させた。その結果 (Fig. 3)、燃焼ボートの挿入位置を燃焼管の均熱帯の中心部から5cm手前にずらすだけでCOの発生率を1%未満に低下させることができた。これは、燃焼によって生成されたCOが高温の燃焼管内での滞留時間が長くなり、CO₂への酸化が進行するため見掛け上のCOの発生率が低下したものと考えられる。使用する装置について均熱帯を十分に調査してスクロースを燃焼させる際の燃焼ボートの挿入位置を均熱帯の中心部より挿入口に5cm近い位置に決定する必要がある。なお、燃焼管の700~800 $^{\circ}$ Cの位置にPt触媒を重填させる実験も行い、良好な結果が得られており⁹⁾参考になる。これらの実験のためにCO₂およびCOの両者のアナログ出力が同時に測定できるように装置の一部を改造して使用した。

(2)炭酸ナトリウム 炭酸ナトリウム溶液を分取して石英ボートに移し入れ、乾燥した後、1250 $^{\circ}$ Cで加熱してCO₂抽出パターンを求めFig. 4に示した。また、同じ溶液を1ヶ月間放置した後、再度CO₂抽出パターンを求めてFig. 4に併記

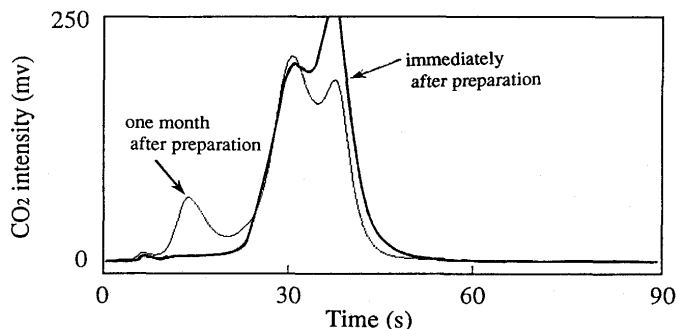


Fig. 4. CO₂ extraction patterns of sodium carbonate.

した。この結果は、炭酸ナトリウム溶液が大気中の二酸化炭素を吸収して、その一部が炭酸水素ナトリウムに変化したことを意味するCO₂抽出パターンの変化を示した。また、炭酸ナトリウム溶液は石英ボートを侵食して再使用を困難にする現象が観察された。これらのことから炭酸ナトリウムをこの実験における化学基準物質に使用するのは不適切であると判断した。

(3)炭酸カルシウム 炭酸カルシウムは、熱分解によるCO₂の抽出で、Fig. 5に示すようにCO₂抽出パターンは有機物燃焼の場合より若干遅れたところに発生するので、計測時間を若干長くする必要がある。むしろ、空気の巻き込みによるピークとの分離をよくして測定の再現性を良好にする利点がある。しかし、この試薬は、溶液化が困難であるため粉末試薬を直接はかり採るための微量化学はかりの設置が必要となる。

(4)しゅう酸ナトリウム しゅう酸ナトリウムは、水に対する溶解度が小さいこと、Fig. 5に示すようにCO₂抽出パターンが複雑で再現性に難点があることが推察されたので、この実験に使用する化学基準物質としては不適切であると判断した。

(5)こはく酸 スクロースを含めて有機試薬を燃焼させた場合は、その分子構造によってCO₂の抽出パターンがFig. 5に示すように変化する。こはく酸は一部揮散するおそれがあり、燃焼時間も早くこの実験の化学基準物質としては不適切であった。

また、石英ボートに代え、Snカプセルの使用を検討したが、空気の巻き込みによるピークとの分離がやや悪く、また、カプセルの酸による洗浄も困難であるため推奨はできなかった。

これら一連の実験結果から、この実験に最適な化学基準物質は、スクロース(溶液化して石英ボートに分取し、乾燥して使用)か、又は、炭酸カルシウム(微量化学はかりを用いて必要量をはかり採って使用)であると判断した。

4.2.3 空実験値の低減と安定化対策

空実験値は、種々の実験から次の3項目を厳守すれば1 μgC以内に低減させ、安定化できることが判明した。

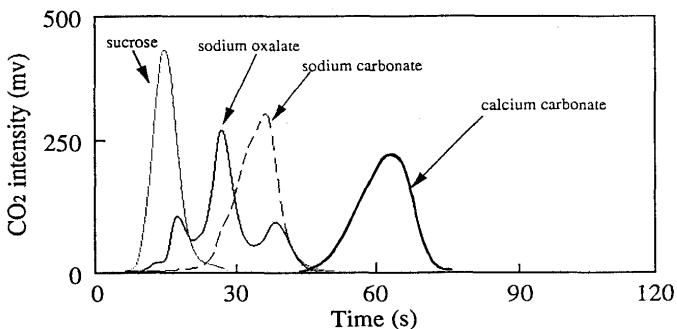


Fig. 5. CO₂ extraction patterns of chemical substances.

①酸素は、純度99.5% (v/v) 以上のものを更に精製器を通して使用する。

②助燃剤は、粒状すずを、次のように処理して使用する。使用する実験日ごとに、塩酸(1+1)中で5分間超音波洗浄した後、水で十分に洗浄して乾燥する。

③磁器燃焼ボートおよびボートカバーは、次のように処理して使用する。

いずれも1200°C以上で2~3時間加熱してグリースなどを塗らないデシケータ中に保存し、使用直前に、再び、1250°Cで数分間加熱した後、できるだけ短時間内に使用する。

磁器燃焼ボートは、使用直前に空焼き(1250°Cで1分)した後、大気中で放冷すると空試験値の増大が認められる(Fig. 6)ので、10分以内に使用する、アルゴン気流中で放冷する、又は100°C以上の乾燥器中に放置するなど各実験室の環境に即した再付着対策がとられていることが報告されている。

4.2.4 試料表面付着炭素の分離

微量炭素の定量では、試料の表面に付着する汚染物が重大な誤差要因となる。有機溶媒による洗浄ではこれらの除去は不十分であることが確認されている⁸⁾。表面付着炭素の除去法としては次の3方法が考えられる。

①酸洗浄法(電解研磨法を含めて)

②予備加熱法 400~450°Cを保持できる予備加熱炉を用いて、はかり採って磁器燃焼ボートに移し入れた試料をあらかじめ5~10分間加熱して表面付着炭素分を除去した後、直ちに炭素定量装置に移動させて炭素を定量する。

③波形分離法 表面付着炭素分は加熱初期において燃焼するので、その信号を分離して表面付着炭素分の影響を除去する方法である。この方法は、試料の形状によってCO₂抽出パターンが変化するので試料の形状を整えるか、あらかじめその試料についてCO₂抽出パターンを調査して定量するのがよい。この方法は、チップサイズが250 μm以下の微粉末試料および表面付着炭素分の多い試料には適用困難である。このような試料に対しては①又は②の方法を併用させる必

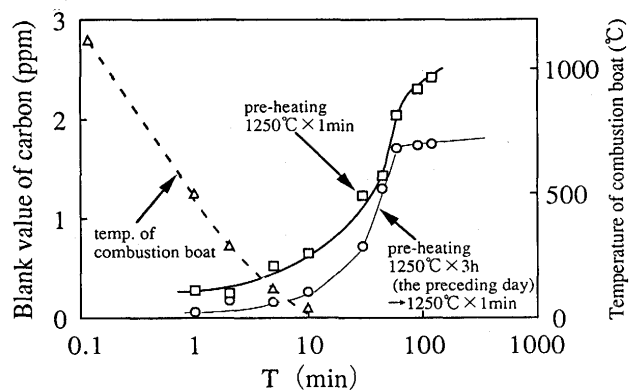


Fig. 6. Effect of standing time after pre-heating on blank value of carbon and temperature of combustion boat.

要がある。

4.2.5 確立した極低炭素含有率定量方法

上述の検討結果から、3.3に示す定量操作を確立した。

なお、検量線の作成は、次のいずれかによるものとした。

(1)スクロースを使用する場合

あらかじめ、スクロースを100~105°Cで2.5時間乾燥し、デシケータ中で室温まで冷却しておく。

ビーカー(100ml) 8個を準備し、それぞれにスクロースをTable 2に従ってはかり採って加える。脱炭酸水約30mlを加えて溶解し、100mlの全量フラスコに水を用いて移し入れ、脱炭酸水で標線まで薄める。スクロース溶液(1.000g/100ml)は、421.07μgC/100μlに相当する。

8個の石英ポート[†]を準備してそれぞれにスクロース標準溶液をマイクロピペットを用いて100μlずつを分取して加え、90~95°Cの恒温空気浴に入れて水分を蒸着させて乾燥する。

炭素定量装置の燃焼管内温度を1300°Cおよび積分時間帯^{†2}を設定し、磁器燃焼ポートにスクロース標準溶液を添加して乾燥させた石英ポートを載せ^{†3}、燃焼管の試料挿入入口から250mmの部位に石英ポートの中央がくるように挿入する。直ちに、燃焼管の口を密閉して酸素を通じ、燃焼させて発生した二酸化炭素および一酸化炭素による赤外線吸収量を積分する。

分取したスクロース標準溶液中の炭素相当量(μg)と対

Table 3. Series of sucrose standard solution.

Series No.	Mass of sucrose g	Carbon concentration μg/100 μl	Carbon content in the test portion %(m/m)
1	0	0	0
2	0.0100	4.21	0.00042
3	0.0250	10.53	0.00105
4	0.0600	25.26	0.00253
5	0.1200	50.53	0.00505
6	0.1800	75.79	0.00758
7	0.2400	101.1	0.01011
8	0.3000	126.3	0.01263

Table 4. Series of calcium carbonate.

Series No.	Mass of calcium carbonate μg	Corresponding mass of carbon μg	Carbon content in the test portion %(m/m)
1	0	0	0
2	40	4.8	0.00048
3	85	10.2	0.00102
4	210	25.2	0.00252
5	420	50.4	0.00504
6	630	75.6	0.00756
7	850	102.0	0.01020
8	1050	126.0	0.01260

応する赤外線吸収量との関係線を作成し、その関係線を磁器燃焼ポートおよび石英ポートのみ^{†3}を燃焼させて得られた赤外線吸収量の積分値を原点として、その原点を通るように平行移動して検量線とする。

(2)炭酸カルシウムを用いる場合

8個の石英ポート^{†1}を準備してそれぞれに炭酸カルシウム(3.2試薬参照)をTable 3に示す量だけ、微量はかりを用いてはかり採って移し入れる。炭酸カルシウム100μgは、12.00

Table 5. Analytical value and precision data of carbon in steel.

Sample	Found C content ppm(m/m)	Precision data			
		σ _w	RSD(%)	σ _L	RSD(%)
JSS 001-3	2.5 _s	0.20	8.1	0.45	17.8
JSS 1201-1	4.9 _s	0.06	1.5	0.39	7.8
JSS 003-3	6.8 _s	0.12	1.7	0.30	4.4
JSS 1005-1	9.6 _s	0.27	2.8	0.41	4.2
JSS 1006-1	11.6 _s	0.18	1.5	0.51	4.3
JSS 1007-1	23.6 _i	0.27	1.1	0.54	2.3
JSS 1008-1	32.4 _r	0.30	0.9	0.51	1.6
JSS 1001-1	37.5 _d	0.19	0.5	0.14	0.4
JSS 1202-1	46.5 _s	0.32	0.7	0.61	1.3
JSS 200-11	48.5 _s	0.34	0.7	0.44	0.9
JSS 1002-1	82.6 _d	0.34	0.4	0.88	1.1
JSS 1203-1	104.5	0.45	0.4	1.22	1.2
JSS 1204-1	172.3	0.89	0.5	3.26	1.9

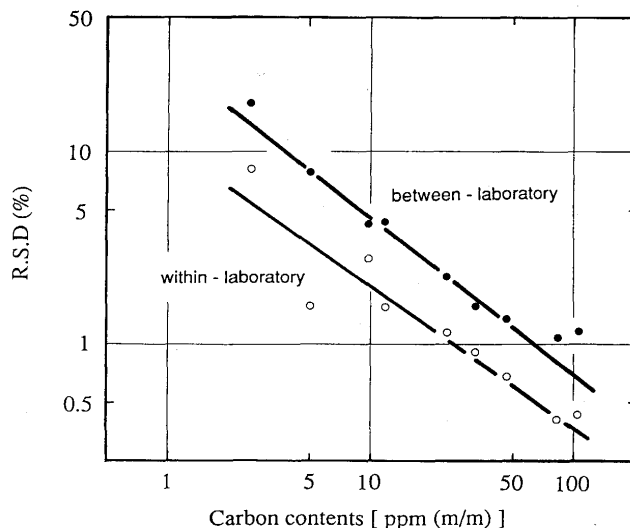


Fig. 7. Correlation between carbon contents and relative standard deviation.

† 石英ポートは、磁器燃焼ポートに内装できる小型のもの(10×30mm)で新しく使用する際は、次のように前処理して使用する。
 硝酸(1+6)9部と過酸化水素(30v/v%)1部とを混合した溶液に2~3時間浸した後、水で十分に洗浄して乾燥する。この石英ポートは、使用の直前に磁器燃焼ポートの上に置き、1200°Cで10分間空焼きし、デシケータ中で冷却しておく。
 †2 積分時間帯は、使用する装置及び条件によって異なるので、あらかじめ調査しておく必要がある。
 †3 必要に応じて磁器燃焼ポートカバーを使用する。

Table 6. Consensus values of reference materials for micro trace carbon determination.

Reference material	Consensus value	Precision data	
	C content ppm (m/m)	σ_w	σ_L
JSS 1201-1	5.0	0.08	0.39
JSS 1202-1	46.5	0.32	0.61
JSS 1203-1	104.5	0.45	1.22
JSS 1204-1	172.3	0.89	3.26

μgC に相当する。

以下、スクロースの場合に準じて操作する。ただし、磁器燃焼ボートの挿入位置は、燃焼管の均熱帯の中央部（試料を燃焼させる場合と同位置）とする。

4・3 合意値の決定

4・1・1に示した4試料の他に、同時期に調製された9試料を含めて前述の委員会社の8分析室で共同実験を行い、データを解析した結果をTable 5に示した。

また、その相対誤差率(RSD)を図示するとFig. 7の通りで室間相対誤差率(RSD)の許容限界を20%とするとこの方法の適用下限は2 ppm (m/m)Cである。

Table 5の共同実験結果から、当WGの所期の目的である4試料の合意値を、WGメンバー全員の賛同でTable 6のように決定した。

5. 結論

極低炭素定量用鉄鋼標準物質の社会的ニーズに対処して、必要な素材を調達し、試料の調製方法を検討し、更に、鉄鋼中の極低炭素含有率を電気抵抗炉燃焼—赤外線吸収方式による高感度定量装置を用いて定量する方法を検討した結果、適切な定量条件を確立し、WGとしての合意値を決定した。更に、この合意値を、認証値にするためには、当協会の共同研究会鉄鋼分析部会内に設置してある極微量炭素定量方法研究小委員会（猪熊康夫小委員長）の結論を待つこ

とにした。また、この論文をまとめるに当たり有益な御助言と御協力をいただいた大槻幹事委員に深く感謝の意を表します。

なお、このWGでの特別の知見をまとめると次の通りである。

(1)この方法に波形分離計測機構を付属させれば、表面付着炭素と鋼中の炭素との燃焼時間差を利用して鋼中の炭素分のみを定量できることを確認した。

(2)検量線作成用化学基準物質として種々の試薬を検討した結果、スクロースおよび炭酸カルシウムが適切であることが判明した。しかし、スクロースを用いると、燃焼によって発生するCOおよびCO₂の比率が鉄鋼試料の燃焼の場合と異なり、COの発生比率が大きいことから鉄鋼試料の燃焼の場合と同様な状態が得られる条件の設定が必要であることが分かった。

また、炭酸カルシウムを用いる場合は、微量化学はかりが必要であった。

(3)分析試料のチップサイズは、710 μm 以上の粒度のものが最適であった。特に鉄鋼標準物質には710 μm 未満の小さなサイズの粒度のものが入らないように調製しなければならない。

(4)この方法の室間相対偏差率が20%まで許容されるならば、適用下限は2 ppm (m/m)Cであった。

文 献

- 1) 加藤嘉英, 中戸 参, 藤井徹也, 大宮 茂, 末次精一, 水藤政人, 西川 廣: 材料とプロセス, 3 (1990), p.160
- 2) 岸本康夫, 山口公治, 桜谷敏和, 藤井徹也: 鉄と鋼, 78 (1992), p. 886
- 3) JIS G 1211-1981
- 4) ISO 9556:1989
- 5) 鞍掛幸広, 市岡友之, 田中清之, 長谷川守弘: 鉄と鋼, 78 (1992), p.463
- 6) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, 26 (1977) p.275
- 7) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p.552
- 8) 吉森孝良, 羽山清寿: 分析化学, 31 (1982), p.523
- 9) 針間矢宣一, 高橋郁夫: 材料とプロセス, 5 (1992), p.1425