

## 鉄鋼の原子スペクトル分析

広川 吉之助\*

Kichinosuke HIROKAWA

Analytical Atomic Spectrometries Utilizing in Iron and Steel Industry



東北大学  
金属材料研究所

広川 吉之助

1933年 3月 8日生  
 1955年 新潟大学工学部応用化学科卒業  
 東北大学大学院工学研究科  
 金属工学専攻入学  
 1960年 同上博士課程卒業  
 東北大学金属材料研究所助手  
 1964年 同上助教授  
 1975年 同上教授。現在に至る。

## 1 はじめに

鉄鋼分析の分野に原子スペクトル分析が大きく入り込んで来たのはカウントバック、カウンタメーターの名のもとにスパーク放電発光分光分析が蛍光X線分析とともに導入された1960年前後からと見てよい。丁度それは転炉操業が行き渡り、分析の迅速化が要望された時でもあり、鉄鋼分野で機器分析というと、この発光分析と蛍光X線分析の二つが大きな比重を占めている。原子スペクトル分析の範疇はもう少し広く、スペクトル線の発光、吸収、蛍光現象を利用して化学分析をおこなう方法を総称するが、さらに質量分析、光電子分光などが含まれることが多い(例えばColloquium Spectroscopicum Internationale〈国際分光会議〉でとりあつかわれている範囲で、ラマンや赤外など振動分光を除く)。原子スペクトル分析は各元素の電子のエネルギーレベルの変化を測定するため、原子構造を反映して元素の存在を確認でき、しかも微量から比較的高い濃度範囲までの測定が可能といった長所も持っている。ここでは原子スペクトル分析として(1)発光分光分析とくにスパーク放電発光分光分析とグロー放電発光分光分析ならびにプラズマ炎発光分

光分析、(2)原子吸光分析および前方散乱共鳴分光分析、(3)X線分光分析すなわち蛍光X線分析、斜入射・斜出射蛍光X線分析、X線光電子分光(オージェ電子分光も含む)などのうち、とくに鉄鋼に応用されて来た機器分析法の研究を重点に、丁度その発展とともに1960年前後から著者が続けてきた研究を時代的な問題点を念頭において紹介する。

## 2 発光分光分析

現在のようにpersonal computerが行き渡りkey boardにより測定値が分析結果に、ただちに換算されるような時代の前、すなわち1960年以前は“push button system”として分析試料を機器にセットしボタンを押せば分析値が、たちどころに得られる分析法が分析業務を行う人達の理想であった。そこに鉄鋼の機器分析の一つとしてカウンタメーター、カウントバック(ともにある分析機器メーカーの商品名)の名のもとに発光分光分析法が“装いも新た”にして登場して来た。“装いも新た”というのはBunsen-Kirchhoffに始まる発光分光分析法がプリズム型分光器と写真測光による測定から回折格子型分光器と光電子増倍管による

平成6年10月本会講演大会における浅田賞受賞記念講演

平成6年11月1日受付 平成6年12月2日受理 (Received on Nov. 1, 1994; Accepted on Dec. 2, 1994)

\* 東北大学金属材料研究所教授 (Professor, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

Key words: optical emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; coherent forward scattering spectroscopy; X-ray fluorescence analysis; glancing-incident and -takeoff angle X-ray fluorescence spectroscopy; XPS; AES.

測定への移行したことにによる。写真撮影、現像、黒化度測定、濃度換算の過程がなくなり、いわゆるカウントメーターによる金属固体試料中の多元素同時定量、同じくカウントバックによる非金属多元素同時定量が迅速に可能となった。そして金属固体試料の直接分析として低電圧スパーク放電発光分光法が、多くの研究を経て採用された。アーク放電は放電の不安定性と熱による担体蒸留現象などから、高圧スパーク放電は光強度の不足などから鉄鋼分野では実用化が見送られ、低電圧スパーク放電による発光分光法が現在の鉄鋼固体試料発光分光分析の主体となった。そして真空型分光器（カウントバック）の採用により真空紫外領域の光も容易に測定でき鉄鋼中のC, P, S, Bなどが発光分光法で迅速に定量が可能となった。

真空紫外外部領域(190nm前後以下の波長)のスペクトル線は酸素の吸収により、その光強度はFig. 1に示す真空紫外外部領域の炭素の各種スペクトル線の強度変化のように真空度に大きく左右される<sup>2)</sup>。現在、鉄鋼分析で使用されているC, P, S, B, N, Oなど非金属元素の高強度のスペクトル線は皆この真空紫外外部領域に存在している。ガス成分であるOとNについて1960年代に実施した実験結果を紹介する。赤外領域のスペクトル線を使用したOの発光分光分析については、すでに報告があったが<sup>3)-5)</sup>、Oのスペクトル線の測定の効率が各波長で等しければTable 1に示すように130.2nmのスペクトル線がもっとも高強度を示す筈である<sup>6)</sup>。しかし真空紫外外部という測定上の障害がこの測定を阻んでいた。真空分

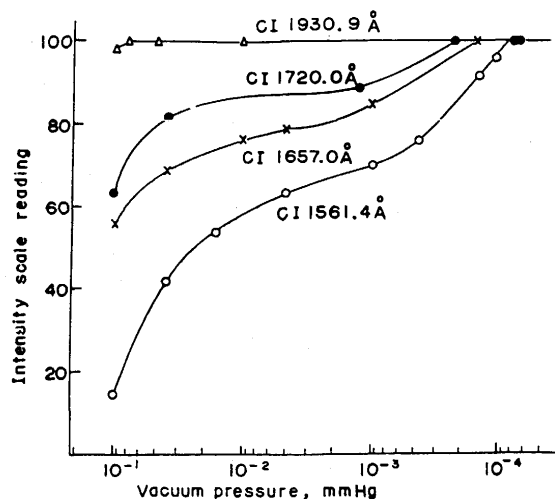
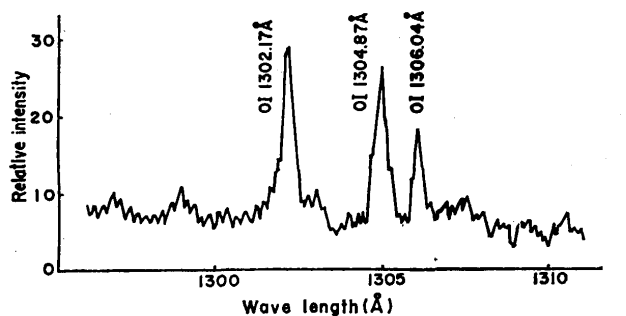


Fig. 1. Intensity of carbon spectral lines at various pressure of the spectrometer.

Table 1. Emission spectral lines of oxygen.

Line(Å)	Excitation potential (eV)	Remarks
OV 629.73	19.60	BERNERON <i>et al.</i> (1964)
OI 1302.17	9.48	Our method
OI 4349.44	25.84	FEDOROVA (1963)
OI 7771.93	10.73	FASSEL <i>et al.</i> (1960)

光器を使用し炭素補助電極中アーク放電を行うことにより鉄(約1g)中の酸素を当時まだ150nm以下の短波長領域に適当な光電子増倍管が得られなかったため130.2nmの光をサルチル酸ナトリウムに受け、生じた蛍光を測定することにより分析した。得られたスペクトル線と検量線をFig. 2に示す。すなわちカウントバックで採用される分光分析用励起源で鉄中のガス成分分析が可能であることを確かめた。一方Nについては、その真空紫外外部のスペクトル線はTable 2のようであり、Oと同じく炭素補助電極中アーク放電による結果はFig. 3の検量線のように得られた<sup>7)</sup>。さらにHe中アークライクの低圧スパーク放電でNのスペクトル線がFig. 4のように観測され、その検量線も得られた<sup>8)</sup>。現在鉄鋼分析部会の共同研究では149.2nmのスペクトル線により鋼中の10 ppm以上のNの発光分光分析がAr気流中、スパーク放電の優れた励起・データー処理法であるPDA法<sup>9)</sup>を採用して可能



Profiling chart of the emission spectra of oxygen near 1300 Å

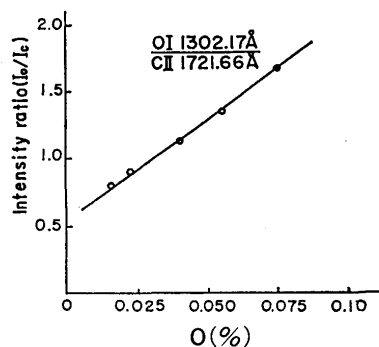


Fig. 2. Spectral profile of oxygen near 130nm and a calibration curve of oxygen in steel by arc discharge in graphite electrode.

Table 2. Emission spectral lines of nitrogen in vacuum ultra violet region.

Wave length of N <sub>2</sub> spectral line	Other spectral lines near N <sub>2</sub>	Wave length of N <sub>2</sub> spectral line	Other spectral lines near N <sub>2</sub>
NI 1,492.6 Å(80)	Ni III 1,492.6 Å(30) Cu II 1,492.8 Å(30)	NI 1,742.73 Å(60)	Ni III 1,741.96 Å(300) Nb III 1,742.6 Å(30) Co III 1,743.3 Å(30)
NI 1,494.6 Å(60)	Ru II 1,494.5 Å(500) Mn II 1,494.6 Å(20)	NI 1,745.24 Å(30)	Cu II 1,744.5 Å(20) Nb III 1,745.2 Å(30) Co III 1,745.7 Å(500) Mo II 1,746.2 Å(30) Fe II 1,746.8 Å(20)

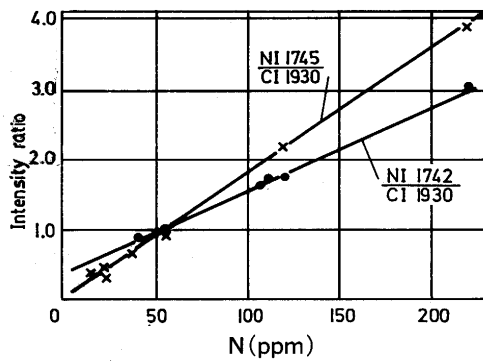


Fig. 3. Calibration curve of nitrogen in steel by arc discharge in graphite electrode.

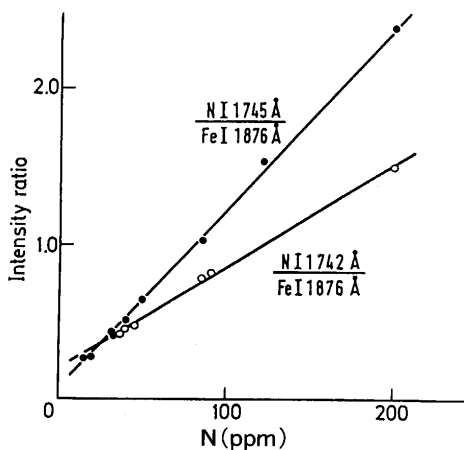
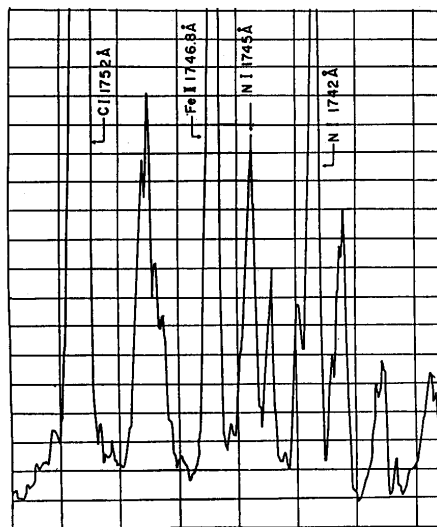


Fig. 4. Spectral profile of nitrogen and calibration curves of that in steel by low voltage discharge under helium atmosphere.

になっている<sup>10)</sup>。

発光分光分析法はガス放電プラズマ中に試料が導入されなければ正確な分析値を与えないことは自明である。低電圧スパーク放電の一個の放電を高速度写真で観察するとFig. 5の様にその放電パターンは濃縮放電、拡散放電とそれらの中間の3種に分類される<sup>11)~14)</sup>。濃縮放電はガス放電プラ



Fig. 5. Time resolved photograph of low voltage discharge of iron under argon atmosphere. (a) discharge with heavy sample vaporization from a spot (concentrated discharge). (b) discharge without sample vaporization (diffuse discharge), (c) discharge with sample vaporization from a few spots (intermediate type).

ズマ中に試料が殆ど1ヶ所から集中的に強く蒸発導入され、拡散放電は試料表面でガスのみが放電し試料の蒸発、プラズマへの導入は無く、中間放電は放電箇所が数個で試料導入量が少ない。正確な分析値は濃縮放電と中間放電の合計が70%以上しめた時に得られるとされ、発光分光用励起源の研究は、そのような放電が常時得られる励起源の開発に進んだ。しかしスパーク放電には、さらに析出物、介在物周辺への選択放電という欠点があり、この現象に注目して発光シグナルのデーター処理で析出物の定量を行うPDA法が提案され現在実用化されている<sup>9)</sup>。さらにスパーク放電を各スペクトル線ごとに観察すると、その出現挙動はFig. 6の

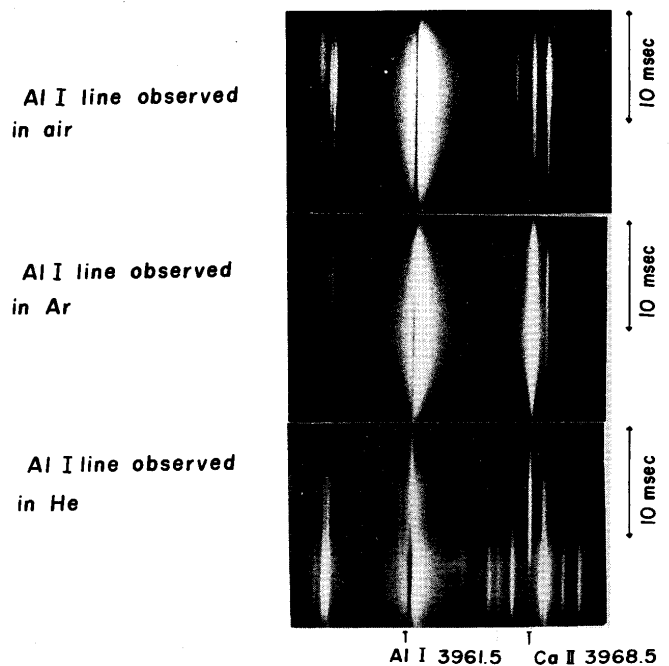


Fig. 6. Time resolved spectra of aluminium in iron under various condition.

ように放電雰囲気, スペクトル線の種類(原子線かイオン線かなど)により異なり, そのような特性を利用して, ある特定スペクトル線を時間分解測光法により低バックグラウンドで他のスペクトル線の影響を少なく測定することも可能である<sup>13)</sup>。

スパーク放電の欠点として以上で述べたような選択放電など放電挙動の不安定性や共存元素の影響が残っているが, これらの欠点が殆ど無視できる励起法が低圧ガス放電すなわちグロー放電である。発光分光のためのグロー放電励起源は1968年 Grimmにより提案された中空陽極型放電管の使用が現在のところ便利である<sup>15)</sup>。グロー放電の特性は放電電圧, 放電電流, ガスの種類とその圧力, そして試料の種類で定まる。しかしグロー放電プラズマは電子密度の高い非平衡プラズマで, その中で冷陰極スパッタにより導入された試料が励起発光する。欠点は光強度が弱いことである<sup>16)</sup>。そのため我国では, この励起法はスパーク放電に替わって迅速性が重要な炉前分析に採用されなかった。その欠点を, ある程度補う方法の一つは変調電圧分光法の採用であり<sup>17)~22)</sup>, 他の一つはAr以外の放電ガスの採用である<sup>23)~25)</sup>。前者はFig. 7に示すようにArのスペクトル線を消去でき, 低バックグラウンド測定が可能であり, 後者の採用によりFig. 8に見られるように各元素によりenergy transferによる共鳴励起が生じるスペクトル線を選択することにより高い光強度を得ることがができる。しかもこのグロー放電の特徴の一つはスパッタリングによる試料採取であるため表面処理鋼板など比較的厚い表面皮膜の深さ方向分析が容易である<sup>26)~28)</sup>。

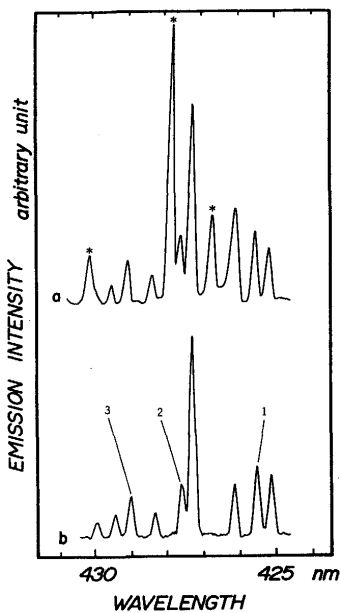


Fig. 7. Spectrum of Fe-0.56 atom% Cr alloy detected with the glow plasma modulation mode(a) and the sputter modulation mode(b). Emission marked by asterisks(\*) are identified to Ar I or ArII lines or overlap in part with Ar emission lines. (1)Cr I 425. 4, (2)Cr I 427.5, and (3)Cr I 429.0 nm.

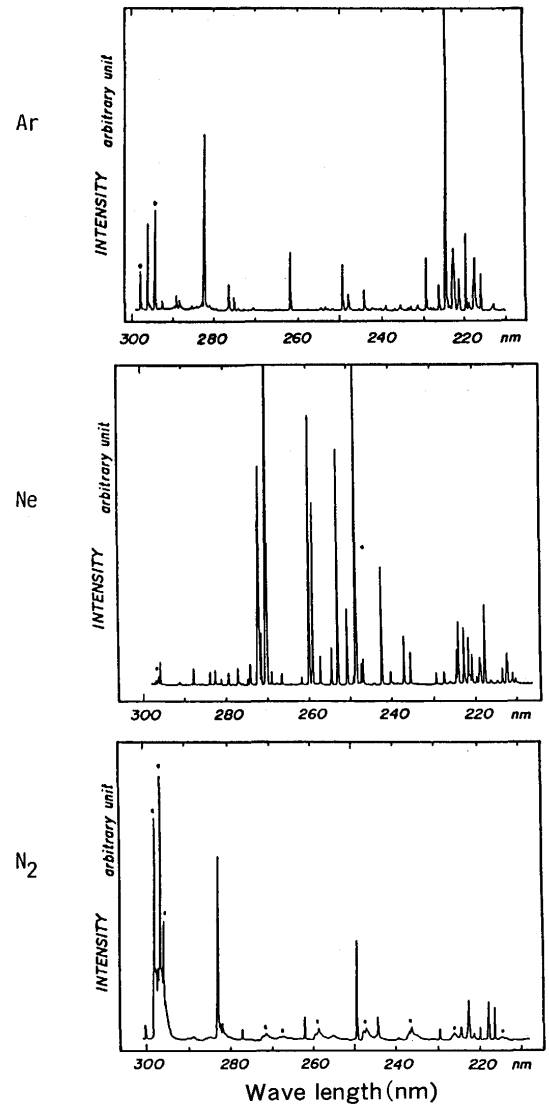


Fig. 8. Variation of spectral line intensity of Cu in different discharge gas; Ar, Ne and N<sub>2</sub>.

その他直流アーク窒素プラズマ炎<sup>29)30)</sup>, 単極放電高周波プラズマ(プラズマトーチ)<sup>31)</sup>をしてICP炎発光分光法の研究をおこなったがプラズマのエネルギー容量, 操作性, 感度や再現性などからICP炎を励起源とするプラズマ発光分光法の優位は当分続くことが確実と見られる。

発光分光法の, よりさらに高感度分析を現在目論むならばプラズマ炎励起源かグロー放電励起源によるイオン化と質量分析法の採用となる。

またレーザー励起蛍光法など One atom detection の名のもとにレーザー励起ガルバノメトリーや共鳴励起法がかなり多く報告されているが, レーザーの安定性, 高価格などから, 我国での応用は少ない。

### 3 原子吸光分析ならびに前方散乱共鳴分光法

原子吸光分析のうち炭素炉加熱原子吸光法は主として水溶液試料中の微量元素で, ICP発光分光法では必ずしも高感

Table 3. Effective metallic matrix modifier elements metallographically selected for IIb~VIb elements in the periodic table.

Analyte	Modifier	Analyte	Modifier
Zn	Fe, Ni, Pd, Pt	Sn	Fe, Ni, Cu*, Pd, Ag
Cd	Fe, Ni, Cu*, Pd, Ag, Pt, Au	Pb	Pd, Pt
Hg	Pd, Pt, Au	As	Fe*, Ni*, Cu, Pd*
Ga	Fe, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt	Sb	Fe, Ni, Cu*, (Mo), Pd*, Ag*, Pt*
In	Ni, Pd, Ag, Pt	Bi	Ni, Pd, Pt
Tl	(Ni), Pd	Se	Ni*, Cu*, (Mo), Pd*, Ag
Ge	Fe, Ni*, Pd*, Pt*	Te	Ni, Cu*, Pd*, Ag

\* Alloy of the analyte and the modifier has eutectic phase, and the ashing procedure should be performed carefully.

( ) Two liquid phases separation occurs at high temperature, but may be capable as modifier.

度測定が期待できない高励起エネルギーを持つCd, Zn, As, Se, Teなどの測定に有効である。これらの元素の定量には metallic matrix modifier (金属化学修飾剤) の選択は炭素のつぼ中における金属、鉍石の還元ならびに熱分解と関連して興味深く、例えばIIb~VIb元素にはTable 3に示すようにPd, Niなどのmatrix modifierが有効であることが冶金学的にも推測できる<sup>32)~34)</sup>。

また前方散乱共鳴分光法は、ある元素の偏光共鳴線が磁気光学効果 (FaradayまたはVoigt効果) が保たれる磁場中に存在する同じ元素の共鳴線を、強い方向性を持って散乱することに着目した微量分析法であるが操作性、装置上の問題から実用性に、やや乏しく、むしろこの光学系が高分解能光フィルターとしても応用できることが確かめられた<sup>35)~37)</sup>。

## 4 蛍光X線分析

鉄鋼機器分析として発光分光分析とともに導入された分析に蛍光X線法がある<sup>38)39)</sup>。X線法は必ずしも高感度ではないがその非破壊性、良好な再現性などから、いち早く特殊鋼分野で取り入れられ、優れた理論計算も報告され<sup>40)</sup>、そして鉄鋼分析部会からも $d_j$ 補正法という有効な補正定量法が早

Table 4. Binary alloys in which unusual X-ray fluorescence intensity variation is supposed.

Alloy	Spectral line	Eutectic point	Mass absorption coefficient of alloying elements
Al-Mg	Al $K\alpha$	35.0%Mg	Mg : 4300 Al : 300
Al-Si	Si $K\alpha$	12.5%Si	Al : 3300 Si : 295
Al-Mn	Al $K\alpha$	1.0%Mn	Mn : 2950 Al : 300
Al-Fe	Al $K\alpha$	1.7%Fe	Fe : 3200 Al : 300
Al-Co	Al $K\alpha$	1.0%Co	Co : 3300 Al : 300
Al-Ni	Al $K\alpha$	6.4%Ni	Ni : 3150 Al : 300
Al-Cu	Al $K\alpha$	33 %Cu	Cu : 3420 Al : 300
Al-Ge	Al $K\alpha$	53 %Ge	Ge : 4600 Al : 300
Al-Th	Al $K\alpha$	25 %Th	Th : 3900 Al : 300
Al-U	Al $K\alpha$	16 %U	U : 3600 Al : 300
Mg-Si	Si $K\alpha$	58 %Si	Mg : 2800 Si : 295
Mg-Ni	Mg $K\alpha$	23.5%Ni	Ni : 4750 Mg : 435
Mg-Cu	Mg $K\alpha$	30.7%Cu	Cu : 5000 Mg : 435
Mg-Zn	Mg $K\alpha$	50 %Zn	Zn : 6200 Mg : 435
Mg-Sn	Mg $K\alpha$	36.4%Sn	Sn : 5800 Mg : 435
Mg-Sb	Mg $K\alpha$	35.7%Sb	Sb : 6300 Mg : 435
Mg-Th	Mg $K\alpha$	35 %Th	Th : 4500 Mg : 435

くから提案されている。この蛍光X線分析法実験と理論計算が、もっともよく合う分析法の一つであることは良く知られている。しかし表面粗さや試料の不均質性の効果もかなり大きく、Fig. 9やTable 4に示すように、ある種の共晶合金には強度変化の異常が出現<sup>41)42)</sup>し、均質性に問題のある鉍石、フェロアロイなどの試料は融解または溶液化することにより測定試料の均一化がはかられ、再現性の良い分析結果を得ることがができる<sup>43)44)</sup>。一方この蛍光X線法は薄膜の厚さ、組成の同時定量などにも有効な手段である<sup>45)</sup>。さらに予備分離濃縮操作を行えば微量成分についてもWやTaのように、他の方法よりも、かなり高感度で分析が可能であることも確かめられた<sup>46)47)</sup>。

蛍光X線法の欠点は、装置上の問題も含めてシグナルの取り込み量が少なく、多数の元素に対して必ずしも感度が高くないことである。この欠点のある程度おぎなうて高感度で蛍光X線測定を可能とする方法が全反射蛍光X線法である。但し試料表面はある程度の平滑度が必要であり、現在実用的にはSiウエファーの表面汚染や光学的平滑面上の微量

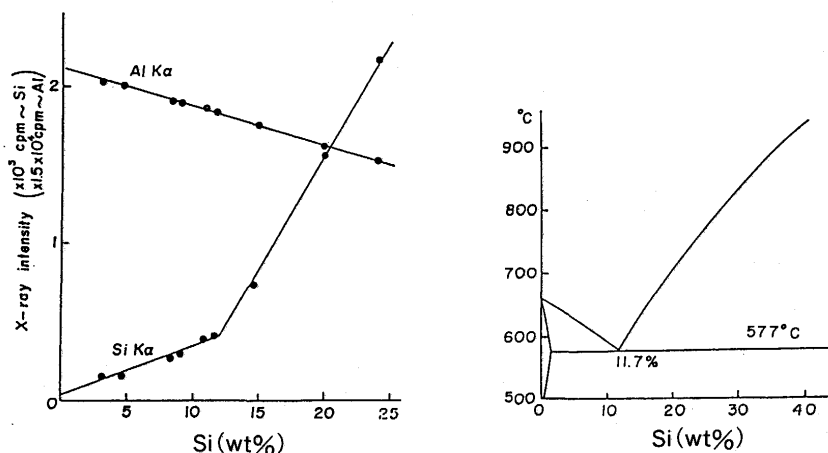


Fig. 9. Unusual X-ray fluorescence variation near eutectic point of Al-Si alloy.

物質の分析に応用されている。

### 5 斜入射・斜出射蛍光X線分析

4章で述べたように全反射蛍光X線分析法が光学的平坦表面上に存在する微量元素の分析に有効であり、Siウエファーの汚染測定などに実用化されている。この蛍光X線をFig.10

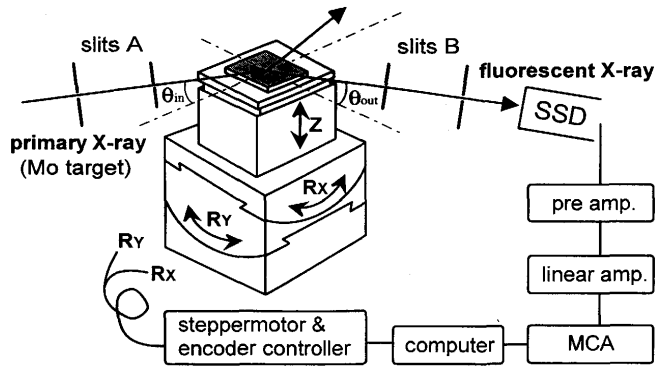


Fig. 10. Setup for glancing-incidence and -takeoff X-ray fluorescence measurement.

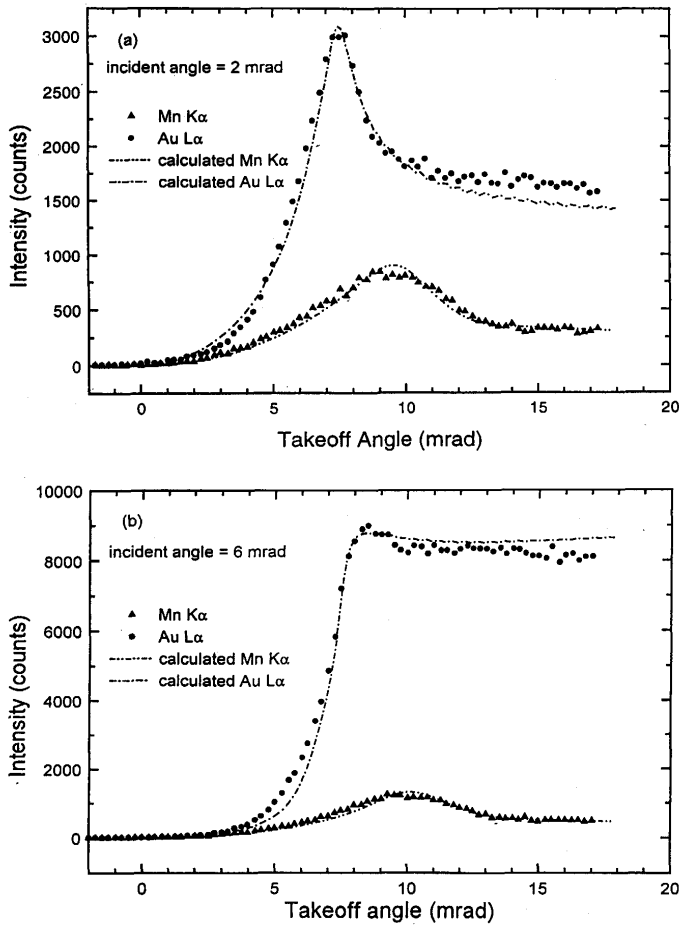


Fig. 11. Experimental and calibration results of glancing-incidence and -takeoff X-ray fluorescence. Sample is Mn(2nm)/Au(100nm) on a quartz glass, (a) Incident angle of 2mrd (b) incident angle of 6mrd.

のような装置配置で斜入射・斜出射で取り出したら、どのような固体表面情報が得られるかを研究中である。そこでは元素の種類、比重、膜の状態などが表面電場または蛍光X線の強度計算の結果と実験値をFig.11のように対応させることができ、X線強度計算の結果と実験結果を直結しつつ平坦な表面から、かなりの情報を得ることが可能である。<sup>48)~52)</sup>

### 6 X線光電子分光 (XPS) など

X線光電子分光法は原理的には蛍光X線法と陰日向の関係にありK. Siegbahnらの研究に負うところが大きい。そして、それがもたらす化学情報の故に時にはESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも呼ばれているが、歴史的には1950年 Stainhardtらによる報告に始まる。10nm前後以下の表面薄層中のH, Heを除く元素の種類、それらの原子の電子状態(隣接元素の効果を推測)などが測定できる。電子分光そして極表面の測定は必然的に超高真空を必要とする。そのため超高真空中で測定試料は例えばFig.12とTable 5にCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oの結晶水のように、一見スペクトル変化が無いようでも、それがど

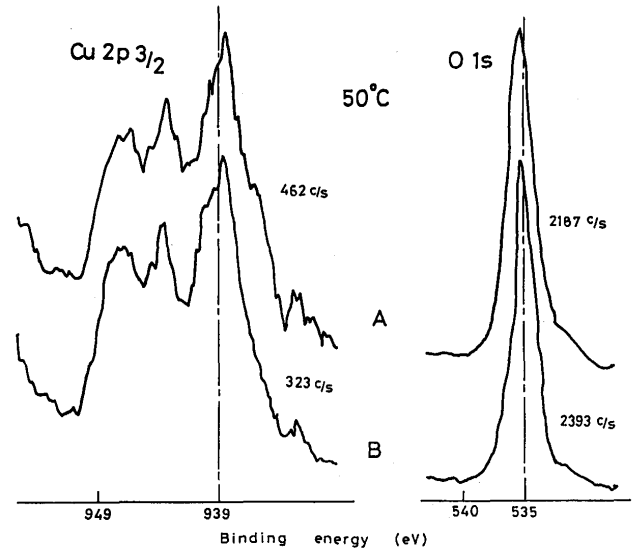


Fig. 12. XPS spectra of copper and oxygen in CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O under a vacuum of 10<sup>-8</sup>Torr level. A is not wetted, and B is wetted at -10°C.

Table 5. Variation of surface composition of CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O under the vacuum of 10<sup>-8</sup> Torr level.

Temp. (°C)	A (not wetted)		B (wetted by water at -10°C)	
	Holding time(hr)	n <sub>O</sub> /n <sub>Cu</sub>	Holding time(hr)	n <sub>O</sub> /n <sub>Cu</sub>
-10	—	—	—	5.20
0	—	3.78	1/3	5.21
50	1	3.95	1/6	4.49
150	1	3.87	—	—

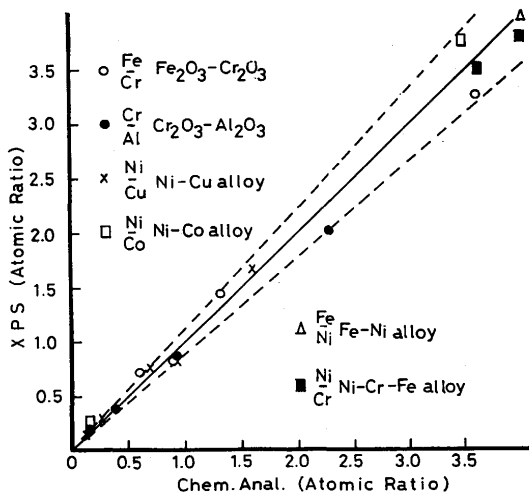


Fig. 13. Analytical results of some binary compounds by XPS without reference samples.

のように変化するか<sup>53)</sup>また試料表面が真空中加熱で、どう変化するかなどを検討し<sup>54)55)</sup>、固体試料表面のXPSによる定量測定法として標準試料群を使用しない定量法を提案した<sup>56)~58)</sup>。機器分析による定量には標準試料は装置の基準化を含めて不可欠にもかかわらず、標準試料群を使用しない方法を提案したのはXPS, AESなど固体表面分析においては、ある特殊な試料群以外10nm以下の厚さの表面層の組成や状態を規制した標準試料群の調製は困難か不可能であると判断したからである。そのためFig.13に示すように10%程度の比較的高い誤差を含むことはまぬかれないが、半定量には十分使用できる方法である。その他AESなどによる破断面の測定なども手掛けた<sup>59)60)</sup>。

## 7 おわりに

以上原子スペクトル分析は最初に述べたように原子の存在を確認できること、比較的高感度測定が可能であるなどの長所のため実用素材の分析に多用されている。しかも近年の分析機器はコンピューターコントロールが普通となり電話やテレビを扱うようにCRT画面上ただちに結果が出現し印刷される。そのため得られた数字が、そのまま信用されることが多く、それが、ある基準値として一人歩き始めることもある。しかし機器分析の場合は発光分光分析に見られるように実用的にも長い歴史があるにもかかわらず励起過程、イオン化過程が複雑で殆ど解明されておらず理論的(?)には試料中の元素濃度と、それからの光強度は完全な比例関係ではないが、長年にわたる実験から測定の最適条件をもとめ、それをコンピューターにインプットし、“data base in black box”として使用している場合の方が多いことが理解されなければならない。そして機器の検定、基準化や定量化のために機器分析においては不可欠な標準試料群が得がたくとも一度定性的に応用され始める分

析法は必ず定量性が要望されるので、機器のボタンを押す前あるいは分析機器の選択に際しては必要とする情報、それを得るために応用する分析の原理、本質を考え、基準物質、標準試料群の調製と入手の可能性、そして方法の適用範囲などを理解して分析を実行されることを希望する。

## 文 献

- 1) 日本鉄鋼業における分析技術 (共同研究会鉄鋼分析部会編), (1982)
- 2) 後藤秀弘, 池田重良, 広川吉之助, 瀬野英夫, 栢 明: 分析化学, **13** (1964), p.661
- 3) 後藤秀弘, 池田重良, 広川吉之助, 鈴木光泰: 日本金属学会誌, **28** (1964), p.804
- 4) V. A. Fassel and R. W. Tabeing: Spectrochim. Acta, **8** (1956), p.201
- 5) V. A. Fassel and W. A. Gordon: Anal. Chem., **30** (1958), p.179, 他
- 6) H. Goto, S. Ikeda, K. Hirokawa and M. Suzuki: Z. Anal. Chem., **228** (1967), p.180
- 7) K. Hirokawa and H. Goto: Z. Anal. Chem., **234** (1968), p.340
- 8) K. Hirokawa and H. Goto: Z. Anal. Chem., **246** (1968), p.311
- 9) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, **60** (1974), p.2002
- 10) 千葉光一, 山路 守: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1282
- 11) K. Hirokawa and H. Goto: Spectrochim. Acta B, **25** (1970), p.419
- 12) K. Hirokawa: Spectrochim. Acta B, **26** (1971), p.463
- 13) H. Goto, S. Ikeda, A. Saito and M. Suzuki: Z. Anal. Chem., **220** (1966), p.95
- 14) W. D. Hagenah, K. Hirokawa and K. Laqua: XII Colloquium Spectroscopicum Internationale Exeter (The British Spectroscopists Co-Comm. and The Institute of Physics and the Physical Soc.), (1965), p.333, [Hilger & Watts]
- 15) W. Grimm: Naturwiss., **54** (1967), p.586
- 16) 広川吉之助: 分光研究, **22** (1973), p.317, 他
- 17) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Anal. Chem., **56** (1984), p.2732
- 18) 我妻和明, 広川吉之助: 分光研究, **33** (1984), p.320
- 19) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Anal. Sci., **4** (1988), p.159
- 20) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Spectrochim. Acta, **B, 43** (1988), p.831
- 21) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Anal. Chem., **61** (1989), p.2137
- 22) 広川吉之助, 我妻和明: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1823, 他
- 23) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Anal. Chem., **57** (1985), p.2901
- 24) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Spectrochim Acta B, **42** (1987), p.523
- 25) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: J. Anal. Atom. Spect., **4** (1989), p.523, 他
- 26) W. B. Teo and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal., **11** (1988), p.421
- 27) W. B. Teo and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal., **11** (1988), p.533
- 28) W. B. Teo and K. Hirokawa: Surf. Interface Anal., **14** (1989), p.143, 他
- 29) K. Hirokawa and H. Goto: Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969), p.693
- 30) M. Oku and K. Hirokawa: Bull. Chem. Soc. Japan, **44** (1971), p.1010
- 31) H. Goto, K. Hirokawa and M. Suzuki: Z. Anal. Chem., **225** (1967), p.130
- 32) K. Takada and K. Hirokawa: Talanta, **29** (1982), p.849
- 33) K. Hirokawa, K. Yasuda and K. Takada: Anal. Sci. **8** (1992), p.411
- 34) K. Yasuda, Y. Hirano, T. Kamino and K. Hirokawa: Anal. Sci., **10** (1994), p.623, 他
- 35) K. Hirokawa: Anal. Chem., **52** (1980), p.1966

- 36) K. Hirokawa : Fresenius Z. Anal. Chem., **324** (1986), p.612
- 37) H. Matsuta and K. Hirokawa : Anal. Chem., **63** (1991), p.1747, 他
- 38) 広川吉之助 : 日本金属学会誌, **23** (1959), p.376
- 39) 広川吉之助, 後藤秀弘 : 日本金属学会誌, **25** (1961), p.524, 他
- 40) T. Shiraiwa and N. Fujino : Jpn. J. Appl. Phys., **5** (1966), p.886
- 41) K. Hirokawa and A. Saito : Z. Anal. Chem., **237** (1968), p.419
- 42) H. Goto, K. Hirokawa, A. Saito and F. Maeda : Z. Anal. Chem., **247** (1969), p.306
- 43) 嶋 貫孝, 広川吉之助, 後藤秀弘 : 日本金属学会誌, **26** (1962), p.443
- 44) 後藤秀弘, 広川吉之助, 前田富士雄 : 分析化学, **13** (1964), p.402, 他
- 45) K. Hirokawa, T. Shimanuki and H. Goto : Z. Anal. Chem., **190** (1962), p.309, 他
- 46) K. Hirokawa and H. Goto : Bull. Chem. Soc. Japan, **35** (1962), p.961
- 47) K. Hirokawa : Z. Anal. Chem., **260** (1972), p.4, 他
- 48) Y. Sasaki and K. Hirokawa : Appl. Phys. A, **50** (1990), p.397
- 49) Y. C. Sasaki and K. Hirokawa : Appl. Phys. A, **52** (1991), p.28
- 50) T. Shoji and K. Hirokawa : Surf. Interface Anal., **18** (1992), p.773
- 51) K. Tsuji and K. Hirokawa : Spectrochim Acta B, **48** (1993), p.1471
- 52) K. Tsuji and K. Hirokawa : J. Appl. Phys., **75** (1994), p.7189, 他
- 53) K. Hirokawa and Y. Danzaki : Surf. Interface Anal., **4** (1982), p.63
- 54) K. Hirokawa, F. Honda and M. Oku : J. Electron Relat. Phenom., **6** (1975), p.333
- 55) M. Oku and K. Hirokawa : J. Appl. Phys., **50** (1979), p.6303, 他
- 56) K. Hirokawa and M. Oku : Z. Anal. Chem., **285** (1977), p.192
- 57) M. F. Ebel, H. Ebel and K. Hirokawa : Spectrochim. Acta B, **37** (1982), p.461
- 58) W. Hanke, H. Ebel, M. F. Ebel A. Jablonski and K. Hirokawa : J. Electron Spect. Relat. Phenom., **40** (1986), p.241, 他
- 59) M. Oku, S. Suzuki, K. Abiko, H. Kimura and K. Hirokawa : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **23** (1981), p.147, 他
- 60) H. Matsuta and K. Hirokawa : Surf. Interface Anal., **7** (1985), p.122, 他