

グロー放電質量分析法における 相対感度係数のマトリックス依存性

坂 貴*・井上 美香*・岡本 典子*・飯久保 知人*

Matrix Dependency of Relative Sensitivity Factors in Glow Discharge Mass Spectrometry

Takashi SAKA, Mika INOUE, Noriko OKAMOTO and Tomohito IKUBO

Synopsis : Matrix dependency of relative sensitivity factors (RSFs) in glow discharge mass spectrometry has been systematically investigated. RSFs were determined using pin-shaped and disk-shaped samples prepared from the same blocks. The matrices are Fe, Ni, Al, Cu and Ti. The numbers of elements (isotopes) whose RSFs were determined in the respective matrices are 40, 35, 24, 36 and 12. Using the method of least square, the RSFs for respective matrices are compared each other. There exists a strong correlation between the RSFs for the different matrices. Thus, the RSFs for a matrix can be transformed for other matrices by the simple multiplication of appropriate coefficients. However, the coefficient for Al matrix is not equal to the value of the RSF of Al element in the relevant matrices. The five sets of the values of the RSFs after transformation to Fe matrix agree each other. The relative errors for the pin-shaped and the disk-shaped samples are almost within 30% and 20%, respectively. The large error for the pin-shaped samples is probably caused by the minute difference of the shape of the prepared samples. Furthermore, the ion beam intensities for the disk-shaped samples were always higher than those for the pin-shaped samples. The fact will also cause the small error for the disk-shaped samples. For precise analyses, disk-shaped samples are recommended.

Key words : elemental analysis ; glow discharge ; mass spectrometry ; relative sensitivity factor ; pin-shaped sample ; disk-shaped sample ; matrix dependency.

1. 緒言

グロー放電質量分析法(Glow Discharge Mass Spectrometry, 以下GDMS)による定量分析では、目的元素のマトリックス元素に対するイオン電流強度比(Ion Beam Ratio, 以下IBR)を測定し、IBRを相対感度係数(Relative Sensitivity Factor, 以下RSF)で補正して定量値を求める。このため、精密な定量解析には正確なRSFの値が必要であり、多くの研究グループにより、Fe基材料を中心に各種のマトリックス材料について、RSFが求められている¹⁻¹³⁾。しかし、RSFは放電条件および試料形状に依存するため、RSFの詳しい議論を行なうには、同一形状の試料を用いた同一セルによる同一放電条件下での測定値を用いる必要がある。著者のグループでは、Fe基、Ni基、Cu基、Al基およびTi基金属について、それぞれ、同じ母材より準備したピン状試料および平板状試料を用いて、同一放電条件下において各マトリックスを基準としたRSFを決定し、さらに、ピン形状と平板形状におけるRSFの違いについても詳しく調べた^{12,13)}。

一方、RSFのマトリックス依存性についての検討はVieth & Hunekeのピン形状の試料を用いた検討³⁾以外ほと

んど行なわれていない。このため、本論文ではすでに報告した各マトリックスを基準として求めたRSFを相互に比較する新しい方法を提案し、ピン状試料および平板状試料でのRSFのマトリックス依存性について詳しく議論する。

2. 実験方法および試料

実験方法および試料についてはすでに詳しく述べた^{12,13)}が、ここではその要点を記す。

2.1 実験方法

用いたグロー放電質量分析装置は、二重収束型F.I. Elemental Analysis社製VG9000である。イオン源としてピン状試料用放電セル(メガセル)と平板状試料用放電セル(メガフラットセル)を用い、分析時は液体窒素でセルを冷却した。グロー放電は定電流モードで行ない、放電電圧の設定は導入する超高純度Arガス(99.9999%以上)のガス圧を調整して行なった。加速電圧は7.8kVである。放電条件は、ピン状試料の場合は電流2.0mA、電圧0.9kV、平板状試料の場合は電流2.5mA、電圧0.8kVである。

検出器はファラデーカップおよびデイリーフォトマルチプライヤーであり、1スキャンのスキャンポイントは60ch

平成9年7月18日受付 平成9年11月12日受理 (Received on July 18, 1997; Accepted on Nov. 12, 1997)

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research and Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

で行ない、各スキャンポイントでの積分時間をファラデーカップの場合は160msec/ch、デイリーフォトマルチプライヤーの場合は200msec/chに設定した。なお、幅25 μ mのデイファインングスリットを使用し、質量分解能(5%Valley : M/ Δ M)は4000以上とした。

2・2 試料

Fe基はNational Bureau of Standards製1261a, 1263a, 1264aおよび1265aの4試料と社内溶製のSUS系材料の8試

料, Ni基は, Bureau of Analysed Samples Ltd.製ss345およびss346Aの2試料および社内溶製のNi基材料の6試料を用いた。Cu基はMBH Analytical Ltd.製17866X, 17867X, 17868X, 17869Xおよび17870Xの5試料, Al基はAlusuisse-Lonza Services AG.製113, 114, 115および116の4試料, Ti基はBrammer Standard Company, Inc.製T-2, T-4およびT-26の3試料の市販標準試料を用いた。ピン状試料は太さ2 \times 2mm, 長さ20mmの角型形状であり, サンプルホ

Table 1. RSFs for elements in Fe, Ni, Cu, Al and Ti-based metals for pin-shaped and disk-shaped samples, the references being the respective matrix elements.

Matrix	Fe		Ni		Cu		Al		Ti	
	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	DISK	PIN	DISK
⁹ Be							0.846	0.661		
¹¹ B	1.452	1.276	0.923	1.034			0.744	1.317		
¹² C	4.993	3.811	3.342	2.354					10.046	
²⁴ Mg	1.362	1.122	0.826	0.856	0.498	0.443	1.090	0.896		
²⁷ Al	1.171	1.146	0.714	0.768	0.210	0.261	1	1	1.784	1.910
²⁸ Si	2.503	1.880			0.300	0.391	0.976	1.060	4.495	
³¹ P	4.170	3.019			0.686	0.750	1.866	1.751		
³² S	3.044	2.773			0.733	0.835			6.379	
⁴⁴ Ca		0.518	0.249	0.285				0.281		
⁴⁸ Ti	0.382	0.513	0.302	0.360				0.332	1	1
⁵¹ V	0.472	0.567	0.373	0.437			0.391	0.465	1.469	1.444
⁵² Cr	2.030	2.052	1.737	1.472	0.464	0.527	1.740	1.304	4.524	3.813
⁵⁵ Mn	1.292	1.392	0.968	1.128	0.509	0.432	1.130	0.966	3.917	3.060
⁵⁶ Fe	1	1	0.779		0.314	0.285	0.680	0.687	2.496	2.113
⁵⁹ Co	0.825	0.834	0.689	0.643	0.239	0.214	0.590	0.574		
⁵⁸ Ni			1	1	0.360	0.350				
⁶⁰ Ni	1.396	1.397			0.361	0.353	0.896	0.828	2.935	2.697
⁶³ Cu	4.627	3.988	3.510	2.995	1	1	3.106	2.215	9.857	8.645
⁶⁵ Cu	4.561	3.890	3.264	2.849			3.100	2.208	9.764	8.481
⁶⁶ Zn	4.656	3.540	3.753	2.812	1.472	1.206	3.650	2.820		
⁶⁸ Zn			3.877	2.946	1.475	1.179				
⁶⁹ Ga			1.637	1.934			2.763	2.111		
⁷¹ Ga			1.587	1.882			2.815	2.112		
⁷⁰ Ge	5.620	4.870								
⁷³ Ge	5.508	4.945								
⁷⁵ As	6.620	4.861	3.906	2.427	1.170	1.054	2.541	2.037		
⁷⁷ Se	4.114	3.167	1.850	1.805			1.822	1.635		
⁸² Se							1.674	1.487		
⁹⁰ Zr	0.529	0.756	0.405	0.465			0.547			
⁹¹ Zr		0.641	0.397	0.458			0.486		1.408	1.641
⁹³ Nb	0.605	0.806	0.393	0.460						
⁹⁵ Mo	1.161	1.396	0.880	0.837			0.807	0.674		
⁹⁸ Mo							0.812	0.705		
¹⁰⁰ Mo	0.945	1.102					0.882	0.745	2.734	2.241
¹⁰⁷ Ag	3.793	3.644	2.414	2.550	1.356	1.086				
¹⁰⁹ Ag	4.367	3.744	2.458	2.688	1.350	1.083	2.477	2.237		
¹¹¹ Cd					2.290	1.479	4.239	3.140		
¹¹³ Cd					2.277	1.488	4.433	3.335		
¹¹⁵ In			1.828	2.228			3.106	2.376		
¹¹⁷ Sn	1.996	2.071	1.252	1.324	0.893	0.590	1.757	1.338	9.013	5.928
¹¹⁹ Sn	1.981	2.044	1.225	1.304	0.886	0.588	1.714	1.337	8.833	5.943
¹²¹ Sb	4.932	3.434	2.962	2.405	1.543	1.033	2.220	2.191		
¹²³ Sb	4.821	3.366	2.996	2.371	1.511	1.015		2.088		
¹³⁰ Te	3.874	3.102	3.094	2.623						
¹³⁹ La	0.523	0.935					0.592	0.848		
¹⁴⁰ Ce	0.499	0.952					0.472	0.797		
¹⁴¹ Pr	0.599	1.210								
¹⁴⁶ Nd	0.599	0.963								
¹⁸¹ Ta	0.890	1.239	0.913	0.961						
¹⁸⁴ W	1.214	1.334	1.223	1.089			1.391	0.952	4.009	3.412
¹⁹⁷ Au	3.241	3.105								
²⁰² Hg							6.010	4.066		
²⁰⁵ Tl			4.941	4.574			5.267	3.381		
²⁰⁸ Pb	1.881	1.832	1.230	1.248	1.080	0.626	1.414	1.078		
²⁰⁹ Bi	4.386	3.148	2.639	2.169	1.779	1.088	2.516	2.036		

ルダールから出る長さを11.6mmになるようにセルに取り付けた。この時、プラズマに晒された放電長さは6.4~7.5mmであった。また、平板状試料はφ20mm以上の平坦な面を有するブロック試料で径12mmのタンタル製マスクを使用した。これらの試料はいずれも同一母材より切り出した後、加工による表面の汚染を除去するため、酸洗を行なった。成分の含有率は市販標準試料は認証値を、社内溶製試料は化学分析値を採用した。

3. 解析

すでに報告^{12,13)}した各マトリックスにおけるRSFをTable 1に示す。ここでは、各マトリックス元素を基準として算出したRSFが示されている。なお、3・3で述べる理由により、Fe基材料のピン状試料における⁴⁴Caおよび⁹¹ZrのRSFは除外されている。また、Ni基材料のピン状試料において⁵⁶Feについて測定を改めて行ない、RSFとして0.779(Niが基準)が新たに加えられている。

3・1 Feを基準としたRSFの算出

RSFのマトリックス依存性を調べるために、各マトリックス元素を基準として求めたRSFを、Fe元素を基準とした値に変換することを検討した。通常、各マトリックス材料中のFeのRSFで各元素のRSFを規格化する方法が用いられる。しかし、この方法ではFe元素のRSFの誤差が一様にすべての元素に影響し、系統的な誤差になる。また、Fe元素のRSFが求められていないマトリックス材料については適用出来ない。このため、Fe基材料とFe以外の4種類のそれぞれのマトリックス材料に共通して含まれる元素のRSFを比較した。Fe基材料とNi基材料におけるRSFの比較をFig. 1に示す。Fig. 1で各元素のRSFは原点を通る直線の近傍に分布する。これらの点が、原点を通る直線で表されると仮定し、最小二乗法により、その傾きを求めた。同様に、Cu基、Al基およびTi基材料についても、ピン状および平板状試料ごとに各マトリックス材料について傾きを求めた。この傾きの値によりNi基、Cu基、Al基およびTi基材料において求めたすべての元素のRSFを補正し、Feを基準としたRSFとした。結果をTable 2に示す。それぞれのマトリックス材料におけるマトリックス元素のRSFはTable 2で太字のイタリック体で示されている。この値は前述の傾きの大ききである。Table 2には、マトリックス間で平均したRSFおよび変動係数(標準偏差/平均値)も示す。なお、平均を求めるに際し、マトリックス元素のRSFは除外した。

3・2 平均のRSFの試料形状依存性

すでに、各マトリックス材料についてピン状試料と平板状試料においてRSFが異なることを示した^{12,13)}。Table 2の平均のRSFについても同様の差異が認められた。結果をFig. 2に示す。この場合も、差異は一次式で良く表される。最小二乗法により求めた最適一次式および相関係数(r)は

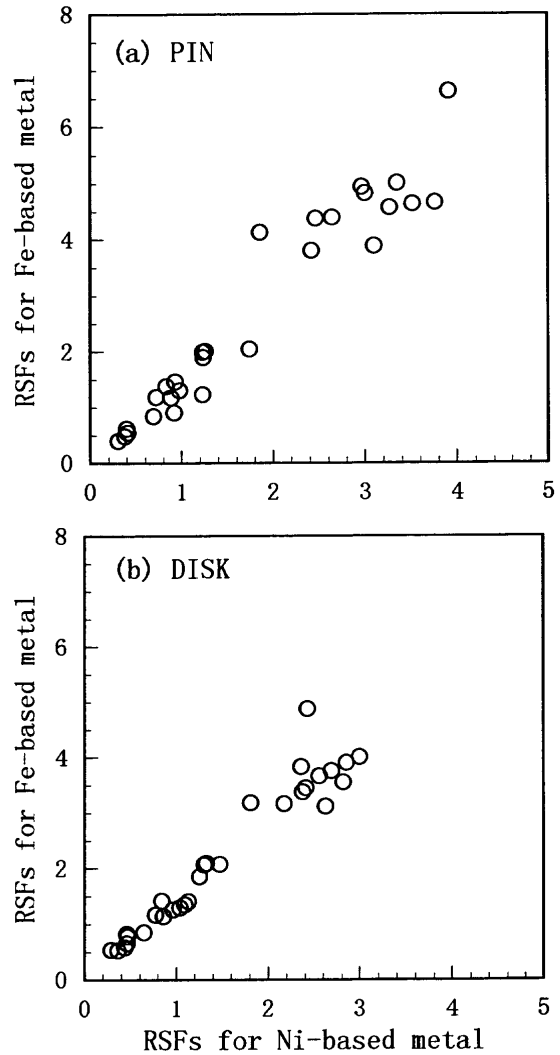


Fig. 1. Comparison of RSFs for Fe-based and Ni-based metals.
(a) pin-shaped samples,
(b) disk-shaped samples.

$$RSF_{DISK} = 0.699 * RSF_{PIN} + 0.451 \quad (r=0.986) \dots\dots\dots (1 a)$$

で与えられ、Fe基材料の最適一次式

$$RSF_{DISK} = 0.712 * RSF_{PIN} + 0.424 \quad (r=0.980) \dots\dots\dots (1 b)$$

とよく一致する。なお、添字DISKおよびPINはそれぞれ平板状およびピン状試料によって求められたRSFであることを示す。これより、ピン状試料および平板状試料におけるRSFの差異がマトリックスに依存しないことが確認された。

3・3 RSFのマトリックス依存性

Table 2のRSFにおいて、ピン状試料および平板状試料のいずれにおいても、特定のマトリックスでの系統的な偏差はない。また、RSFが平均値より20%以上異なるすべての元素について、検量線を再検討した。その結果、Fe基材料のピン状試料における⁴⁴Caおよび⁹¹Zrについては他の元素の

Table 2. RSFs for elements in Fe, Ni, Cu, Al and Ti-based metals after the transformation of the reference from the respective matrices to Fe. RSFs for matrix elements are denoted by bold Italic, which are equivalent to the respective coefficients for matrix transformation.

Shape	PIN							DISK						
	Fe	Ni	Cu	Al	Ti	AVE.	C.V.(%)	Fe	Ni	Cu	Al	Ti	AVE.	C.V.(%)
⁹ Be				1.375		1.375					1.073		1.073	
¹¹ B	1.452	1.381		1.209		1.347	9.3	1.276	1.485		2.138		1.633	27.5
¹² C	4.993	5.001			4.023	4.673	12.0	3.811	3.381				3.596	8.5
²⁴ Mg	1.362	1.236	1.582	1.771		1.488	15.9	1.122	1.229	1.522	1.454		1.332	14.1
²⁷ Al	1.171	1.069	0.667	1.625	0.714	0.905	27.8	1.146	1.103	0.896	1.623	0.830	0.994	15.5
²⁸ Si	2.503		0.953	1.586	1.800	1.711	37.4	1.880		1.343	1.721		1.648	16.7
³¹ P	4.170		2.179	3.033		3.127	31.9	3.019		2.576	2.842		2.812	7.9
³² S	3.044		2.328		2.555	2.642	13.8	2.773		2.868			2.820	2.4
⁴⁴ Ca		0.373				0.373		0.518	0.409		0.456		0.461	11.8
⁴⁸ Ti	0.382	0.452			0.400	0.417	11.9	0.513	0.517		0.539	0.435	0.523	2.7
⁵¹ V	0.472	0.558		0.635	0.588	0.563	12.2	0.567	0.628		0.755	0.628	0.644	12.3
⁵² Cr	2.030	2.599	1.474	2.828	1.812	2.149	26.0	2.052	2.114	1.810	2.117	1.657	1.950	10.6
⁵⁵ Mn	1.292	1.449	1.617	1.836	1.569	1.552	13.0	1.392	1.620	1.484	1.568	1.330	1.479	8.1
⁵⁶ Fe	1.000	1.166	0.997	1.105	1.000	1.067	7.8	1.000		0.979	1.115	0.918	1.004	10.0
⁵⁹ Co	0.825	1.031	0.759	0.959		0.894	13.9	0.834	0.923	0.735	0.932		0.856	10.7
⁵⁸ Ni		1.497	1.143			1.143			1.436	1.202			1.202	
⁶⁰ Ni	1.396		1.147	1.456	1.175	1.294	12.0	1.397		1.212	1.344	1.172	1.281	8.3
⁶³ Cu	4.627	5.253	3.176	5.048	3.948	4.719	12.2	3.988	4.301	3.435	3.595	3.758	3.911	7.8
⁶⁵ Cu	4.561	4.885		5.038	3.910	4.598	10.9	3.890	4.092		3.584	3.686	3.813	5.9
⁶⁶ Zn	4.656	5.616	4.675	5.932		5.220	12.5	3.540	4.038	4.142	4.578		4.075	10.5
⁶⁸ Zn		5.802	4.685			5.243	15.1		4.231	4.050			4.140	3.1
⁶⁹ Ga		2.450		4.490		3.470	41.6		2.777		3.427		3.102	14.8
⁷¹ Ga		2.375		4.575		3.475	44.8		2.703		3.428		3.066	16.7
⁷⁰ Ge	5.620					5.620		4.870					4.870	
⁷³ Ge	5.508					5.508		4.945					4.945	
⁷⁵ As	6.620	5.845	3.716	4.130		5.078	27.2	4.861	3.485	3.620	3.307		3.818	18.5
⁷⁷ Se	4.114	2.769		2.961		3.281	22.2	3.167	2.592		2.654		2.804	11.3
⁸² Se				2.721		2.721					2.414		2.414	
⁹⁰ Zr	0.529	0.606		0.889		0.675	28.1	0.756	0.668				0.712	8.8
⁹¹ Zr		0.594		0.790	0.564	0.649	18.9	0.641	0.658			0.713	0.671	5.6
⁹³ Nb	0.605	0.588				0.597	2.0	0.806	0.661				0.733	14.0
⁹⁵ Mo	1.161	1.317		1.312		1.263	7.0	1.396	1.202		1.094		1.231	12.4
⁹⁸ Mo				1.320		1.320					1.144		1.144	
¹⁰⁰ Mo	0.945			1.433	1.095	1.158	21.6	1.102			1.209	0.974	1.095	10.8
¹⁰⁷ Ag	3.793	3.613	4.307			3.904	9.2	3.644	3.662	3.730			3.679	1.2
¹⁰⁹ Ag	4.367	3.678	4.288	4.026		4.090	7.6	3.744	3.860	3.720	3.631		3.739	2.5
¹¹¹ Cd			7.273	6.889		7.081	3.8			5.080	5.097		5.088	0.2
¹¹³ Cd			7.232	7.204		7.218	0.3			5.111	5.414		5.262	4.1
¹¹⁵ In		2.736		5.048		3.892	42.0		3.200		3.857		3.528	13.2
¹¹⁷ Sn	1.996	1.874	2.836	2.855	3.610	2.634	27.0	2.071	1.901	2.026	2.172	2.577	2.149	12.0
¹¹⁹ Sn	1.981	1.833	2.814	2.786	3.537	2.590	26.8	2.044	1.873	2.020	2.170	2.583	2.138	12.6
¹²¹ Sb	4.932	4.433	4.901	3.608		4.468	13.8	3.434	3.454	3.548	3.557		3.498	1.8
¹²³ Sb	4.821	4.484	4.799			4.701	4.0	3.366	3.405	3.486	3.389		3.412	1.5
¹³⁰ Te	3.874	4.630				4.252	12.6	3.102	3.767				3.434	13.7
¹³⁹ La	0.523			0.962		0.743	41.8	0.935			1.377		1.156	27.0
¹⁴⁰ Ce	0.499			0.767		0.633	29.9	0.952			1.294		1.123	21.5
¹⁴¹ Pr	0.599					0.599		1.210					1.210	
¹⁴⁶ Nd	0.599					0.599		0.963					0.963	
¹⁸¹ Ta	0.890	1.366				1.128	29.9	1.239	1.380				1.310	7.6
¹⁸⁴ W	1.214	1.830		2.261	1.606	1.728	25.3	1.334	1.564		1.545	1.483	1.482	7.0
¹⁹⁷ Au	3.241					3.241		3.105					3.105	
²⁰² Hg				9.767		9.767					6.600		6.600	
²⁰⁵ Tl		7.394		8.560		7.977	10.3		6.569		5.488		6.029	12.7
²⁰⁸ Pb	1.881	1.841	3.430	2.298		2.362	31.4	1.832	1.792	2.150	1.750		1.881	9.7
²⁰⁹ Bi	4.386	3.949	5.650	4.089		4.519	17.2	3.148	3.115	3.737	3.305		3.326	8.6

場合よりも検量線での直線からのずれが大きいため、ここでは除外した。

ピン状試料および平板状試料における変動係数の平均はそれぞれ19.1%および10.3%であり、ピン状試料で大きくなっている。また、RSFが平均値より20%以上異なる元素も平板状試料においては¹¹B(Fe基およびAl基)、⁷⁵As(Fe基)および¹¹⁹Sn(Ti基)の4元素のみであるのに対し、ピン状試

料では39元素におよんでおり、明らかにピン状試料での誤差が大きくなっている。ピン状試料および平板状試料は同一母材より切り出しているため、認証値あるいは化学分析値の不正確に起因するものではなく、ピン状試料での測定における偶発的誤差によるものと考えべきである。1つの可能性として、ピン状試料の形状の不均一および取り付け方の差異が考えられる。今回の実験では、形状を統一した試

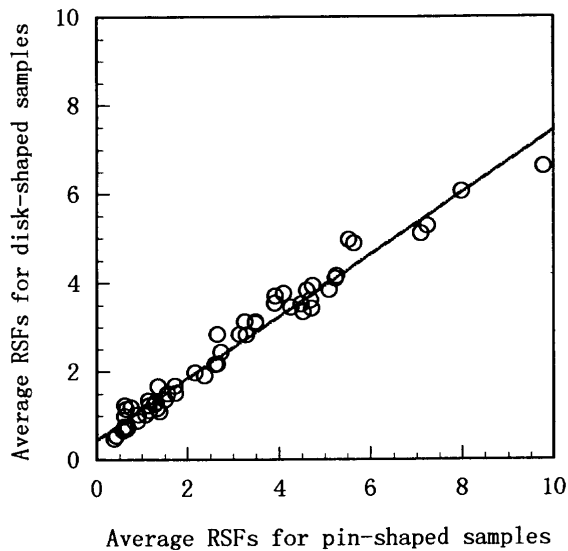


Fig. 2. Comparison of average RSFs for pin-shaped and disk-shaped samples.

料を準備したが、僅かな不均一は避けがたく、また、放電された部分の長さも6.4~7.5mmに亘っている。Fe基について解析した結果によれば¹⁴⁾、1.1mmの放電長さの変化に対して、軽元素(³²S以下)では20%以上の誤差になると推定される。もう1つの可能性としてピン状試料でのイオン電流強度が平板状試料でのそれに比べて小さいことが考えられる。ピン状試料のイオン電流強度は平板状試料の場合に比べて、1/2~1/10と小さくなり、測定誤差の増大が考えられる。いずれにしても、正確な測定を期すためには、平板状試料の使用が有利である。なお、Vieth & Hunekeにより、今回測定した5種類のマトリックス金属に対して、ピン状試料を用いてRSFが求められ、各マトリックス基のFe元素を基準にした(Fe=1)RSF値の比較が行なわれている³⁾。このRSF値を今回と同じ方法で変換し比較した場合、RSFのマトリックスでの平均値の変動係数の平均は19.0%であり、今回の平板状試料より誤差が大きくなっている。

Table 2において、マトリックスであるFe, Ni, Cu, AlおよびTiの5元素について、マトリックスとして多量に含まれる場合と、微量成分である場合のRSFを比較した。FeおよびNiについてはマトリックスと微量成分である場合でRSFに差異は認められない。一方、Alについては明らかにマトリックスの場合のRSFが大きくなっている。CuおよびTiについては誤差は大きいもののマトリックスと微量成分の場合での顕著な差異は認められない。

Al基材料中の微量成分の定量分析を行なう際、例えばFe基材料について求められたRSFをAl元素のRSFで規格化したRSFを採用した場合、大きな系統的誤差が生ずる。したがって、Al基材料を用いて決定したRSFを用いるべきである。一方、Ni基材料についてはFe基材料中のNi元素のRSFで規格化した値を用いても正確な定量が可能であることをTable 2は示している。現時点で、どの元素が単純な規

格化で使用可能であるかは不明である。さらにAl元素において、マトリックスと微量成分でRSFが異なる理由は不明である。ピン状試料および平板状試料において同じ傾向が認められており、試料形状あるいは放電条件に依るものではないと考えられる。また、Fe元素が基準になるように変換したRSFがAl基材料も含めてマトリックスに依存しないことより、今回測定した微量成分のイオン電流強度はマトリックスおよび含有元素に依らないものと考えられる。したがって、妨害ピークの可能性は否定される。一方、Al基材料についてAlの多価イオン、複数原子イオンあるいはアルガイドの影響を調べたが、無視できるほど小さかった。Al元素のRSFが濃度に依存する可能性が考えられるが、その説明は今後の課題である。

4. 結言

ピン形状および平板形状の試料を用いて求めたFe基, Ni基, Cu基, Al基およびTi基材料における各マトリックス元素を基準とした相対感度係数の相関を調べ、Feを基準とした相対感度係数に変換した。変換した相対感度係数において、マトリックスによる差異は認められなかった。また、マトリックス間で平均した相対感度係数の変動係数はピン形状および平板形状でそれぞれ19.1%および10.3%であり、正確な分析を期すためには平板状試料の使用が望ましい。一方、Al元素において微量元素の場合の相対感度係数とマトリックス成分での相対感度係数に顕著な差が認められた。したがって、Al基材料の微量分析においては、Al基材料を用いて決定した相対感度係数を用いる必要がある。

文 献

- 1) P.M.Charalambous: *Steel Res.*, **58** (1987), 197.
- 2) K.Robinson and E.F.H.Hall: *J. Met.*, **39** (1987), 14.
- 3) W.Vieth and J.C.Huneke: *Spectrochim. Acta B, At.Spectrosc.* **46B** (1991), 137.
- 4) A.P.Mykytiuk, P.Semeniuk and S. Berman: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13** (1990), 1.
- 5) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子: *分析化学*, **40** (1991), T209.
- 6) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: *分析化学*, **41** (1992), 425.
- 7) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川信一, 長谷川良佑: *日本金属学会誌*, **57** (1993), 1186.
- 8) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: *日本金属学会誌*, **58** (1994), 526.
- 9) 小畑 健, 前田繁則, 後藤隆一, 増田真由子: *分析化学*, **43** (1994), 697.
- 10) E.Hoka, T.Tamura, R.Fushimi and S.Imai: *Ultra High Purity Base Metals (UHPM-94)*, ed. by K.Abiko et al., JIM, Sendai, (1994), 432.
- 11) 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良佑: *分析化学*, **45** (1996), 529.
- 12) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: *鉄と鋼*, **83** (1997), 193.
- 13) 井上美香, 岡本典子, 坂 貴, 飯久保知人: *鉄と鋼*, **84** (1998), 61.
- 14) 岡本典子, 坂 貴, 成田正尚: *鉄と鋼*, **83** (1997), 181.