

# 機器中性子放射化分析による高純度鉄標準物質中の微量元素の定量

鈴木 章悟\*・岡田 往子\*・平井 昭司\*

Determination of Trace Elements in High Purity Iron as a Certified Standard Material by Instrumental Neutron Activation Analysis

Shogo SUZUKI, Yukiko OKADA and Shoji HIRAI

**Synopsis :** Trace elements in high purity iron certified reference materials, JSS001-4 and JSS003-4, prepared by the Iron and Steel Institute of Japan were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA).

Five or seven aliquots of each sample (ca. 130~750 mg) were irradiated for a short time (2 min) at a thermal neutron flux of  $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (pneumatic transfer) and for a long time (6 h) at a thermal neutron flux of  $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (central thimble) in the Rikkyo University Research Reactor. The irradiated samples were measured by conventional  $\gamma$ -ray spectrometry using a coaxial Ge detector, and by anti-coincidence  $\gamma$ -ray spectrometry with a coaxial Ge detector and a well-type NaI(Tl) detector.

The concentrations of 7 elements (Na, Cl, V, Co, Zn, As, W) in the JSS001-4 and 11 elements (Na, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb, W) in the JSS003-4 were determined by these methods. The determined values were in good agreement with the certified and reference values. The lower limit of determination values for Sm, Ir, Au in the JSS003-4 were 0.1~1 ng/g.

**Key words:** instrumental neutron activation analysis; pure iron; certified reference material; trace element; anti-coincidence  $\gamma$ -ray spectrometry.

## 1. 緒言

最近の高純度化技術の発達はめざましく、金属材料はその純度を極限まで高めようとしている。鉄鋼の場合、高純度鉄の機械的・化学的特性は従来の純鉄のそれとかなり異なっている。これは鉄中の不純物元素濃度の低減に起因するところが大きい。鉄鋼の物性研究や新機能性材料開発においては、超高純度鉄を得るための精錬技術が必要となるとともに、高純度化された鉄中に含まれる、微量な不純物元素を分析する技術が要求されることになる。高純度化技術のみが発達しても、製造された高純度材料の純度を評価するための技術がなければ、その純度を証明することはできない。平行して2つの技術を発展させていかなければならない。

本研究では超高純度鉄材料中の微量不純物元素の分析法を開発するため、純度が99.999% (5N)程度の高純度鉄中の微量不純物元素を機器中性子放射化分析法(INAA)で定量する方法を検討した。試料として日本鉄鋼協会が製作した、日本鉄鋼認証標準物質(JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials)の高純度鉄標準物質であるJSS001-4およびJSS003-4を用いた。

INAAは数ある元素分析法の中でも、高感度な微量元素の分析法として優れた特徴を持っているとともに、非破壊

分析で汚染の恐れがなく高純度材料の定量法として適している<sup>1-3)</sup>。著者らは特に、INAAにおける $\gamma$ 線測定での検出感度を上げるために、通常用いられる同軸型Ge検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリのほか、同軸型Ge検出と井戸型NaI(Tl)検出器を組合わせた反同時測定法による $\gamma$ 線スペクトロメトリでも $\gamma$ 線測定を行っている<sup>4,5)</sup>。この方法では鉄などのマトリックス元素から生成されるコンプトンバックグラウンドを低減させることにより、微小 $\gamma$ 線ピークを検出させるものであり、既報で数種類の高純度鉄および鉄鉱石標準物質の分析を行った<sup>2,3)</sup>。今回も同様な方法により分析を行い、認証値などとの比較を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

高純度鉄標準物質JSS001-4およびJSS003-4は粒状であり、そのまま秤量し、洗浄したポリエチレン袋に二重封入した。試料重量と試料個数はJSS001-4が130~750 mgまでの5種類、JSS003-4が130~750 mgまでの7種類である。

定量は比較標準試料を用い比較法で行った。比較標準試料には原子吸光用標準液(関東化学製または和光純薬工業製)を用いた。これらの溶液から各々一定量(10~200  $\mu\text{l}$ )をマイクロピペットで採取し、ろ紙に浸込ませ、試料と同

Table 1. Irradiation and counting conditions and analyzed elements.

Irradiation facility	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Analyzed element
Pneumatic transfer	2 min	1~20 min	6~30 min	Al, V, S, Cu, Ti, Si, Ca, Mg, I, Cl, In, Dy, Mn
Central thimble	6 h	2~7 d	2~45 h	K, Ga, Na, Pr, W, As, Ho, Br, La, Sm, Cd, U, Pt, Au, Mo, Sb, Yb, Lu
		9~40 d	18~230 h	Te, Nd, Ba, Rb, Th, Cr, Yb, Ce, Hf, Hg, Sb, Zr, Sr, Ni, Tb, Ir, Sc, Ta, Sn, Se, Tm, Zn, Gd, Ag, Cs, Co, Eu

一条件で照射・測定した。

## 2.2 照射および測定

試料の照射は、生成核種の半減期により短時間および長時間の2種類の条件で熱出力100kWの立教大学研究用原子炉 (TRIGA-II型) で行った。Table 1に照射・測定条件と分析元素を示す。

短時間照射は気送管 (熱中性子束密度  $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) で2分間行った。照射後、ポリエチレン袋を二重とも新しいものと交換し、1~20分間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器を用いて、半減期が数分から数時間の核種に注目して6~30分間 $\gamma$ 線測定を行った。

長時間照射は中央実験管 (熱中性子束密度  $3.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) で6時間行った。照射後、ポリエチレン袋を二重とも新しいものと交換し、2~7日間冷却後、同軸型Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなる $\gamma$ 線スペクトロメトリ (GAMAシステム<sup>6)</sup>) を用いて、半減期が数10時間から数日の核種に注目して2~45時間測定した。さらに同一試料を9~40日間冷却後、再び半減期が数10日以上核種に注目して同じ $\gamma$ 線スペクトロメトリで18~230時間測定した。

長時間照射試料は検出感度を上げるために、通常用いられる同軸型Ge検出器による $\gamma$ 線スペクトロメトリのほか、同軸型Ge検出器とその周りをコンプトン散乱 $\gamma$ 線検出用の井戸型NaI(Tl)検出器で囲んだ反同時測定法による $\gamma$ 線スペクトロメトリによっても通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリと同一条件で $\gamma$ 線測定を行った。

得られた $\gamma$ 線スペクトルの解析は非線形最小二乗法によるピークフィッティング、注目核種による半減期補正等を自動的に行える $\gamma$ 線スペクトル解析プログラム (GAMA98)<sup>7)</sup>を用いて、パーソナルコンピュータにより行った。

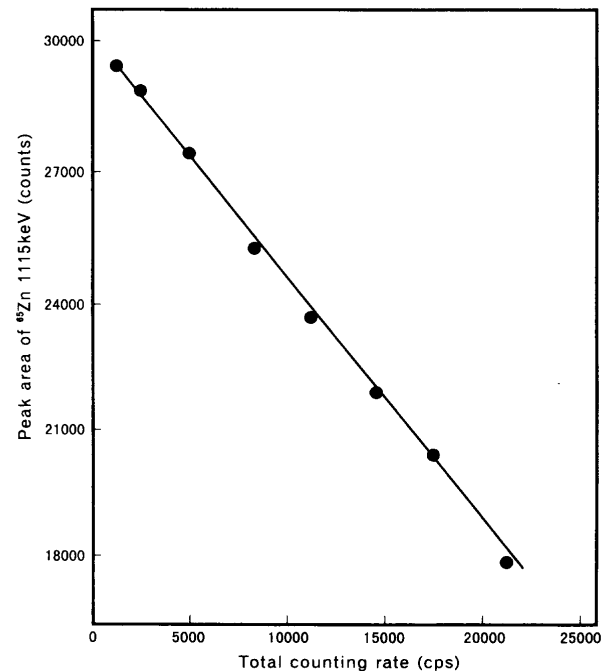
求められた分析値は、高速中性子による妨害核反応および $\gamma$ 線スペクトロメトリによる $\gamma$ 線測定時の高計数率による $\gamma$ 線ピーク面積の減少について次の方法で補正を行った。

## 2.3 高速中性子による妨害核反応の補正

中性子放射化分析は主に、熱中性子および熱外中性子との(n,  $\gamma$ )反応で生成する放射性核種を用いて元素の定量を行う。同じ核種が別の元素から高速中性子との(n, p)反応や(n,  $\alpha$ )反応で生成すると、定量の妨害となり、妨害寄与

Table 2. Interfering elements by fast neutron reactions.

Element	Analyzed reaction	Interfering reaction	Production rate
Mn	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	$^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$	41 $\mu\text{g}/\text{Fe}(\text{g})$
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	$^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$	39 $\mu\text{g}/\text{Fe}(\text{g})$

Fig. 1. Relation between counting rate and peak area of  $^{65}\text{Zn}$  1115 keV.

分を差し引いて補正を行わなければならない。今回はマトリックス元素であるFeからの影響でMnおよびCrについて補正を行う必要があった。

Table 2に示すように、Mnの定量では、Feにより $^{56}\text{Mn}$ が生成する反応が妨害核反応となる。このためFeの比較標準試料を試料と同一条件で照射・測定することにより、この妨害反応の寄与量(Fe 1gに対してMn換算41  $\mu\text{g}$ )を求めた。同様にCrにおいても、Feにより $^{51}\text{Cr}$ が生成するので、Feの寄与量(Fe 1gに対してCr換算39  $\mu\text{g}$ )を求めた。定量ではこの寄与量により妨害を補正した。

## 2.4 高計数率測定における数え落としの補正

$\gamma$ 線測定において波高分析器の不感時間率が高い、高計数率時の測定ではパルス・パイルアップによりピーク面積が減少するので、その補正を行う必要がある。長時間照射

試料の測定では、パルス・パイルアップを除去して、測定時間を自動的に延長させる機能を持った増幅器 (CAN-BERRA 2020 スペクトルスコピアンプ) を使っているの  
で、数え落としの補正を行う必要はなかった<sup>8)</sup>。

気送管を使った短時間照射試料の測定では、このような機能を持たない増幅器を使っているの  
で、実験的に計数率と数え落としによるピーク面積の減少割合の関係を求め、

計数率の変化が定量値へ及ぼす影響を補正した。<sup>65</sup>Zn線源を検出器付近の一定の位置に固定し、計数率の強度を変化させるため<sup>137</sup>Cs線源を検出器付近に置いて15分間ずつ測定を行った。Fig. 1に全体の計数率を変えることによる<sup>65</sup>Zn 1115 keVのγ線ピーク面積の変化を示す。計数率が1000 cps以上ではほぼ直線的にピーク面積は減少しており、10000 cpsでは約18%の減少となった。

Table 3. Concentration of elements in JSS001-4 and JSS003-4 high pure iron. (μg/g)

Element	JSS001-4		JSS003-4	
	This work	Certified	This work	Certified
Na	0.202±0.018		0.206±0.027	
Mg	<9.9	<0.4*	<19	
Al	<0.19	<0.7	9.59±0.27	7*
Si	<230	<3*	<430	43±4.2
S	<210	1.9±0.42	<360	1.5*
Cl	1.74±0.26		<1.1	
K	<1.8		<0.26	
Ca	<4.4	<0.5*	<6.6	
Sc	<0.0036		<0.0033	
Ti	<2.8	<0.6*	<3.6	
V	0.0371±0.0070	<0.1*	0.101±0.006	
Cr	<8	<1*	<8	5±0.98
Mn	<8	0.03*	31.1±1.8	32±1.7
Co	0.258±0.0014	0.3±0.04	28.0±0.9	29±1.6
Ni	<1.8	<0.3*	39.3±2.4	36±1.1
Cu	<0.81	0.5±0.12	18.3±0.9	18±0.9
Zn	6.32±0.94	6.8±0.83	<0.82	
Ga	<0.075		<0.11	
As	0.191±0.008	<0.3*	0.228±0.014	
Se	<0.13		<0.12	
Br	<0.020		<0.0099	
Rb	<1.0		<0.51	
Sr	<10		<12	
Zr	<14		<13	
Mo	<0.13	<0.3*	0.630±0.030	
Ag	<0.16		<0.14	
Cd	<0.33		<0.18	
In	<0.0013		<0.0016	
Sn	<6.6	<0.4*	<6.7	
Sb	<0.0060		0.0290±0.0023	
Te	<0.48		<0.33	
I	<0.041		<0.086	
Cs	<0.037		<0.031	
Ba	<4.8		<3.0	
La	<0.0032		<0.0023	
Ce	<0.16		<0.091	
Pr	<0.089		<0.018	
Nd	<0.35		<0.19	
Sm	<0.00058		<0.00035	
Eu	<0.0031		<0.0041	
Gd	<0.44		<0.40	
Tb	<0.022		<0.021	
Dy	<0.0061		<0.0065	
Ho	<0.0038		<0.0021	
Tm	<0.024		<0.016	
Yb	<0.018		<0.0074	
Lu	<0.0039		<0.0023	
Hf	<0.029		<0.023	
Ta	<0.017		<0.011	
W	0.252±0.032	0.3±0.09	0.349±0.037	
Ir	<0.00061		<0.00054	
Pt	<0.12		<0.072	
Au	<0.00026		<0.00012	
Hg	<0.12		<0.075	
Th	<0.020		<0.011	
U	<0.0060		<0.0035	

<Lower limit of determination, \*Reference value.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 分析結果

Table 3 に高純度鉄標準物質 JSS001-4 および JSS003-4 中の 56 元素の分析結果を示す。誤差は試料重量を変えて分析した繰り返し精度 (標準偏差) である。定量できなかった元素については定量下限値を示す。定量下限値は対象とする  $\gamma$  線ピーク部のバックグラウンド計数値の平方根を 3 倍した値から算出した<sup>9)</sup>。また、Table 3 には日本鉄鋼協会が定めた認証値および参考値も示す。

定量結果は、元素ごとに通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリと反同時測定法で定量下限値の低い感度の良い方法の値を用いたが、両方法の感度が同程度の元素については平均値を用いた。

Mn, Cr は Fe の高速中性子による妨害反応を補正すると、JSS003-4 の Mn を除いて定量できなくなった。

56 元素の定量を試みて、JSS001-4 では Na, Cl, V, Co, Zn, As, W の 7 元素が、JSS003-4 では Na, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb, W の 11 元素が定量できた。その他の元素については定量下限値が求められた。

日本鉄鋼協会が定めた認証値および参考値と結果を比べると、Co, Zn, W, Mn, Ni, Cu は認証値と誤差の範囲内でよく一致していた。JSS003-4 の Al は参考値より高くなっていたが、本分析の Al については繰り返し精度もよく本定量値の方が参考値より正確であると考えられる。このほか、認証値および参考値で値が示されていない、JSS001-4 の Na, Cl, V, As と JSS003-4 の Na, V, As, Mo, Sb, W が定量できた。また、既報<sup>3)</sup>で JSS001-4 の分析を行った結果と比較すると、Al が定量できなかった以外はよく一致した結果となった。

#### 3.2 分析感度の比較

Fig. 2 に JSS003-4 高純度鉄標準物質を立教炉の中央実験管で 6 時間照射、7 日間冷却後、7 時間測定した  $\gamma$  線スペクトルを示す。このスペクトルは反同時測定法によるコンプトンバックグラウンドの減少効果について示したものである。Fig. 2(a) は通常と同軸型 Ge 検出器のみの  $\gamma$  線スペクトルであり、Fe が放射化してできる  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  の大きなピークとそのコンプトンにより、バックグラウンドを高めている。Fig. 2(b) の井戸型 NaI(Tl) 検出器と組合わせた反同時測定法による同軸型 Ge 検出器の  $\gamma$  線スペクトルでは、 $^{59}\text{Fe}$  などのコンプトンバックグラウンドが通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリに比べて最大約 1/7 に減少した。このため Ni の分析に用いる  $^{58}\text{Co}$  811 keV などの微小ピークが現れるようになり、反同時測定法が効果的に働いていることがわかった。

長時間照射試料の測定では、コンプトンバックグラウンドの低減により通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリより反同時測定法の方が微量元素が検出しやすくなっている。しかし、壊変時にカスケード状に  $\gamma$  線を同時に放出する核種を用い

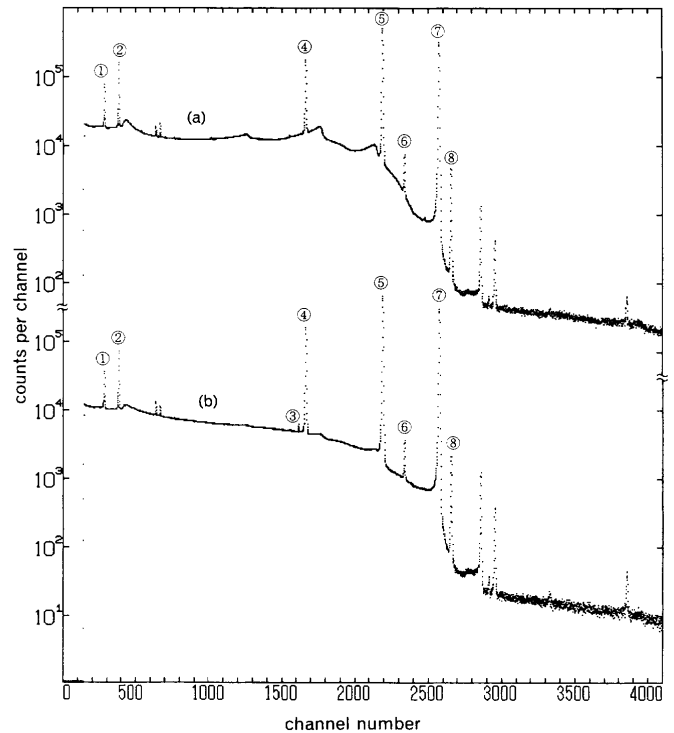


Fig. 2.  $\gamma$ -ray spectra of JSS003-4 high pure iron for 6 h irradiation.

(a) Conventional  $\gamma$ -ray spectrometry, (b) Anticoincidence  $\gamma$ -ray spectrometry, ①  $^{59}\text{Fe}$  143 keV, ②  $^{59}\text{Fe}$  192, ③  $^{58}\text{Co}$  811, ④  $^{54}\text{Mn}$  835, ⑤  $^{59}\text{Fe}$  1099, ⑥  $^{60}\text{Co}$  1173, ⑦  $^{59}\text{Fe}$  1292, ⑧  $^{60}\text{Co}$  1332.

て測定する元素では、反同時測定法では  $\gamma$  線ピークが減少するため通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリの方が適している。

Table 4 に長時間照射で定量する 43 元素について通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリと反同時測定法の検出感度 (注目する生成核種の  $\gamma$  線エネルギーごとの比放射能: cps/ $\mu\text{g}$ ) の比較を示す。反同時測定法ではカスケード状に  $\gamma$  線を放出しない  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{86}\text{Rb}$  などの核種の感度が通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリの感度との比が 0.9 以上と相対的に高く、コンプトンバックグラウンドの減少により検出しやすくなる。逆に、カスケード状に  $\gamma$  線を放出する核種である  $^{239}\text{Np}$  などは反同時測定法と通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリの検出感度比は 0.2 程度と低く、コンプトンバックグラウンドが 1/7 に減少したとしても、定量下限値は低くならないことになる。

#### 3.3 定量下限値の比較

Table 5 に高純度鉄標準物質 JSS003-4 について、分析を試みた元素ごとに 2 つの測定法のうち定量下限値の低い方の測定法と、その定量下限値のオーダーを示す。

通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリより反同時測定法の方が定量下限値が低くなる元素は、K, Cr, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Te, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Tm, Yb, W, Pt, Au, Hg, Th の 24 元素であった。逆に、Na, Sc, Co, Ga, Se, Br, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Eu, Gd, Tb, Lu, Hf, Ta, Ir, U の 19 元素はカスケード状に  $\gamma$  線を放出する核種を用いて測定するため、反同時測定法より通常の  $\gamma$  線スペクトロメトリの方が定量下限値が

Table 4. Comparison of detection sensitivity of elements by  $\gamma$ -spectrometry and anticoincidence.

Element	Nuclide	Half-life	$\gamma$ -energy (keV)	Specific activity (cps/ $\mu$ g)	
				$\gamma$ -Spectrometry	Anticoincidence
K	<sup>42</sup> K	12.4 h	1524.6	3.72	3.08
Ga	<sup>72</sup> Ga	14.1 h	629.9	110	22.5
Na	<sup>24</sup> Na	15.0 h	1368.5	162	73.8
Pr	<sup>142</sup> Pr	19.2 h	1575.7	18.4	16.5
W	<sup>187</sup> W	23.9 h	685.8	328	308
As	<sup>76</sup> As	26.3 h	559.1	505	349
Ho	<sup>166</sup> Ho	26.8 h	80.6	1380	1370
Br	<sup>82</sup> Br	35.3 h	554.3	152	19.0
			776.5	126	14.6
La	<sup>140</sup> La	40.3 h	487.0	203	60.1
Sm	<sup>153</sup> Sm	46.8 h	103.2	4288	3452
Cd	<sup>115m</sup> In	4.5 h	336.2	14.0	13.8
U	<sup>239</sup> Np	2.35 d	106.1	363	85.0
Pt	<sup>199</sup> Au	2.69 d	158.4	13.7	12.9
Au	<sup>198</sup> Au	2.70 d	411.8	6500	6000
Mo	<sup>99m</sup> Tc	6.02 h	140.5	24.2	23.6
Lu	<sup>177</sup> Lu	6.71 d	208.4	304	174
Te	<sup>131</sup> I	8.04 d	364.5	1.24	1.22
Nd	<sup>147</sup> Nd	11.0 d	91.1	2.05	1.87
Ba	<sup>131</sup> Ba	12.0 d	496.2	0.0767	0.0198
Rb	<sup>86</sup> Rb	18.8 d	1077.2	0.288	0.0280
Th	<sup>233</sup> Pa	27.0 d	311.9	19.1	17.9
Cr	<sup>51</sup> Cr	27.7 d	320.1	1.07	1.06
Yb	<sup>175</sup> Yb	4.19 d	396.3	69.9	69.7
	<sup>169</sup> Yb	32.0 d	198.0	8.57	2.76
Ce	<sup>144</sup> Ce	32.5 d	145.4	2.48	2.41
Hf	<sup>181</sup> Hf	42.4 d	482.0	7.36	3.47
Hg	<sup>203</sup> Hg	46.8 d	279.2	2.43	2.31
Sb	<sup>122</sup> Sb	2.70 d	564.4	314	288
	<sup>124</sup> Sb	60.2 d	1691.0	1.30	0.419
Zr	<sup>95</sup> Zr	64.0 d	756.7	0.0103	0.0101
Sr	<sup>85</sup> Sr	64.8 d	514.0	0.0163	0.0147
Ni	<sup>58</sup> Co	70.8 d	810.8	0.0795	0.0714
Tb	<sup>160</sup> Tb	72.1 d	966.2	8.00	4.86
Ir	<sup>192</sup> Ir	74.2 d	316.5	362	68.5
Sc	<sup>46</sup> Sc	83.8 d	889.3	46.6	20.4
Ta	<sup>182</sup> Ta	115.0 d	1121.3	5.07	0.874
Sn	<sup>113</sup> Sn	115.1 d	391.7	0.0215	0.0213
Se	<sup>75</sup> Se	118.5 d	264.7	1.12	0.0690
Tm	<sup>170</sup> Tm	128.6 d	84.3	10.3	10.2
Zn	<sup>65</sup> Zn	224.1 d	1115.5	0.0821	0.0801
Gd	<sup>153</sup> Gd	241.6 d	97.4	0.515	0.279
Ag	<sup>110m</sup> Ag	252 d	657.7	1.07	0.165
Cs	<sup>134</sup> Cs	2.06 y	604.7	5.47	1.80
Co	<sup>60</sup> Co	5.27y	1173.2	1.97	0.920
			1332.5	1.74	0.770
Eu	<sup>152</sup> Eu	13.1 y	344.2	19.0	10.6

Table 5. Lower limit of determination of elements in JSS003-4 high pure iron.

Lower limit of determination	$\gamma$ -Spectrometry	Anticoincidence
0.1~1 ng/g	Ir	Sm, Au
1~10 ng/g	Na, Sc, Br, In, Sb, La, Eu, Dy, Lu, U	As, Ho, Yb
10~100 ng/g	V, Co, I, Cs, Tb, Hf, Ta	Mo, Ce, Pr, Tm, W, Pt, Hg, Th
0.1~1 $\mu$ g/g	Al, Cu, Ga, Se, Ag, Gd	K, Zn, Rb, Cd, Te, Nd
1~10 $\mu$ g/g	Cl, Ca, Ti, Ba	Cr, Ni, Sn
10~100 $\mu$ g/g	Mg, Mn	Sr, Zr
100~1000 $\mu$ g/g	Si, S	

低くなった。短時間照射で定量する13元素は通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリのみの測定である。

定量下限値は56元素のうち43元素で1 $\mu$ g/g以下であり、そのうちSm, Ir, Auの3元素では1ng/g以下と超微量であった。

#### 4. 結論

通常の $\gamma$ 線スペクトロメトリと反同時測定法を組合わせた機器中性子放射化分析法(INAA)により、高純度鉄標準物質中の56元素の定量を試みた。JSS001-4ではNa, Cl, V, Co, Zn, As, Wの7元素が、JSS003-4ではNa, Al, V, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Sb, Wの11元素が定量できた。その他の元

素については定量下限値が求められた。日本鉄鋼協会が定めた認証値および参考値と定量値を比較すると、認証値の求められていた元素について誤差範囲内で一致していた。また、認証値および参考値の示されていない数元素についても定量することができた。

## 文 献

- 1) T.Shigematsu: *Radioisotopes*, **43** (1994), 432.
- 2) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), T87.
- 3) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **44** (1995), 209.
- 4) S.Suzuki, T.Honda and S.Hirai: *Radioisotopes*, **27** (1978), 268.
- 5) S.Suzuki and S.Hirai: *Anal. Sci.*, **3** (1987), 193.
- 6) S.Suzuki and S.Hirai: *Anal. Sci.*, **3** (1987), 91.
- 7) S.Suzuki and S.Hirai: *Radioisotopes*, **38** (1989), 315.
- 8) S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 521.
- 9) Y.Okada, S.Suzuki and S.Hirai: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 856.