

水素化物生成-高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光 分光分析による鉄鋼中のアンチモンの高感度定量

松本 明弘*・大枝 淳能*²・中原 武利*³

Sensitive Determination of Antimony in Steels by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique

Akihiro MATSUMOTO, Atsuyoshi OHEDA and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : The feasibility of an annular-shaped high power nitrogen microwave induced plasma (N_2 -MIP) atomic emission spectrometry (AES) has been studied for the determination of antimony in combination with hydride evolution method. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limits at Sb I 231.147 nm line by use of N_2 -MIP-AES coupled with hydride generation technique was 1.87 ng Sb/ml with a linear dynamic range of 5 to 10,000 ng Sb/ml. The presence of several diverse elements was found to cause more or less a depressing interference with the determination of antimony by the present technique. Of the several pre-reductants examined, L-cysteine was found to be the most preferable to reduce Sb^{5+} to Sb^{3+} prior to hydride generation. Therefore, L-cysteine was utilized as a pre-reductant for the determination of total antimony, i.e., $Sb^{3+} + Sb^{5+}$. When antimony in steels was determined, a large amount of Fe^{3+} in the solution caused a severe depressing interference with the antimony determination, while the presence of Fe^{2+} showed little or no significant interference. Of the several interference-releasing agents examined, L-cysteine was found to be the most preferable to reduce Fe^{3+} to Fe^{2+} . The proposed method using L-cysteine not only as a pre-reductant but also as an interference-releasing agent was applied to the determination of low concentrations of antimony in carbon steels. The results obtained by this method were in good agreement with the certified values.

Key words: high power nitrogen microwave induced plasma; Okamoto cavity; atomic emission spectrometry; hydride generation method; antimony; L-cysteine; steels.

1. 緒言

通常の低出力(200 W以下)の大気圧ヘリウム(あるいはアルゴン)マイクロ波誘導プラズマ(MIP)では、溶液試料エアゾルを直接かつ連続的にプラズマ中に導入することが困難であった。この様な状況下で、近年、誘導結合高周波プラズマ(ICP)と同様にドーナツ型のプラズマ(MIP)を形成することができる新しいタイプの高出力(1 kW)のOkamoto型キャビティーが開発された^{1,2)}。質量分析(MS)のイオン源として開発された高出力MIPの大きな特徴として、アルゴンICPと比較すると窒素をプラズマガスに用いることによってアルゴンに起因する分子イオンによる干渉が起らなくなること、溶液試料の直接導入が可能になったことなどが挙げられる。また、窒素ガスを用いることによりランニングコストを抑えることができる。一方、高出力(1 kW)窒素MIP(以下、 N_2 -MIPと略記する)を、発光分光分析(AES)の励起光源として用いられた例は少なく³⁻⁵⁾、 N_2 -MIP-AESが実際分析に応用された研究例はほとんどみられない⁶⁻⁸⁾。さらに、 N_2 -MIP-AESと原子スペ

クトル分析に幅広く利用されている水素化物生成法を組み合わせることによって高感度分析が可能になると考えられる。今回、分析対象元素としてアンチモンを選び、MIP中に水素化物生成反応によって発生した水素化アンチモン(スチビン)を連続的に導入する方法を適用して高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析によるアンチモンの高感度定量を行った。また、本研究で開発した水素化物生成-高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析の高感度定量法を鉄鋼分析に応用した。

2. 実験方法

2.1 試薬

アンチモン(Sb^{3+})の標準溶液は、酒石酸アンチモニルカリウム(特級99.8%)を純水に溶解し、希釈して調製した。アンチモン(Sb^{5+})の標準溶液は、五塩化アンチモン(特級90%)を5%塩酸とアンチモンの加水分解を抑制するための錯化剤である0.5%酒石酸を含む溶液に溶かし、既知のアンチモン(Sb^{3+})標準溶液を用いて通常の溶液噴霧法によ

平成12年12月27日受付 平成13年2月15日受理 (Received on Dec. 27, 2000; Accepted on Feb. 15, 2001)

* 和歌山県工業技術センター (Wakayama Industrial Technology Center, 60 Ogura Wakayama 649-6261)

* 2 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, Osaka Prefecture University)

* 3 大阪府立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

Table 1. Experimental instrumentation for high power N₂-MIP-AES.

| Component | Model | Manufacturer |
|-------------------------|------------------|---------------------|
| Microwave generator | MKN-103-3S | Nippon Kousyuha |
| Microwave cavity | Okamoto cavity | Hitachi |
| MIP torch | 300-8352 | Hitachi |
| Sequential spectrometer | Part of ICAP-575 | Nippon Jarrell-Ash |
| Photomultipliers | R427 & R550 | Hamamatsu Photonics |
| Personal computer | PC-9801EX | NEC |
| Peristaltic pump | MP-3 | Tokyo Rikakikai |

る N₂-MIP-AES で濃度補正をして正確な濃度を決定した。水素化物生成法の測定の際には、断りがない限り、アンチモン(Sb³⁺)の標準溶液を純水で希釈して用いた。

水素化物生成反応の前にアンチモン(Sb⁵⁺)からアンチモン(Sb³⁺)の還元や鉄鋼中の主成分である鉄の干渉抑制にL-システインを用いた。

水素化物生成反応の還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH₄)溶液は、純水に溶かし、水酸化ナトリウムで弱アルカリ性にして調製した。この溶液は測定の日ごとに調製して用いた。

その他の試薬は、有害金属測定用または原子吸光分析用試薬を用いた。なお、試料の分解に用いた酸としては、試薬特級品を用いた。

標準試料の調製、試料分解や希釈に用いた純水は、すべて Milli-Q システムで製造した。

2.2 装置および実験操作

本研究で使用した装置全体の概略を Fig. 1 に示し、主要な装置については Table 1 に示した。溶液噴霧システム、コンピューター制御分光・測光システム、自家製の水素化物発生装置などを組合わせて用いた。また、プラズマ中での測光位置の調整のために、マイクロ波電源(マグネトロン)(Fig. 1 中の R)、MIP キャビティ(S)、ネブライザーチャンバー(Q)などは一体化されて特注した可動台上に固定されている。この可動台を上下・前後に微動することによって、プラズマ中の測光位置を調整・最適化した。

水素化物生成反応の場合には、アンチモンを含む標準あるいは試料溶液と還元剤(テトラヒドロホウ酸ナトリウム)溶液をペリスタポンプ(Fig. 1 中の C) で連続的に送液・混合し、気-液分離器(E)内に窒素ガスを通気することによって発生したスチビンを溶液マトリックスから分離し、ネブライザーチャンバー(Q)のドレイン口から MIP プラズマ(T)中に導入した。アンチモンに対する水素化物生成-高出力窒素マイクロ波誘導プラズマ発光分光分析の最適化された条件を Table 2 に示し、波長と塩酸濃度の測定条件の最適化については後述する。

2.3 試料の溶解

鉄鋼試料の調製方法を Fig. 2 に示す。日本鉄鋼連盟の「微量元素定量のための炭素鋼シリーズ B」鉄鋼認証標準

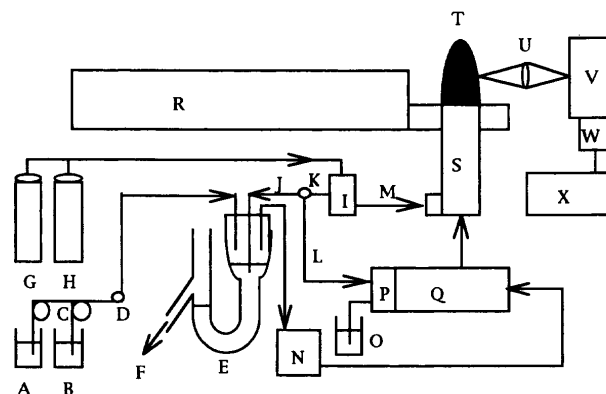


Fig. 1. Schematic diagram of high power N₂-MIP-AES system. A: Sample solution for hydride generation, B: NaBH₄ solution, C: Peristaltic pump, D: Mixing joint, E: Gas-liquid separator, F: Waste, G: N₂ tank, H: Ar tank, I: Gas controller, J: Carrier gas for hydride generation, K: Three-way stopcock, L: Carrier gas for solution nebulization, M: Plasma gas, N: Drying flask, O: Sample solution for nebulization, P: Nebulizer, Q: Nebulizer chamber, R: Microwave generator, S: Cavity and Torch, T: Plasma, U: Lens, V: Computer-controlled sequential spectrometer, W: Photomultiplier, X: Data acquisition and computing system.

Table 2. Optimized operating conditions for the determination of antimony by hydride generation-high power N₂-MIP-AES.

| | |
|--|-----------------|
| Plasma | |
| Wavelength | Sb I 231.147 nm |
| Slit width | 25 μm |
| Slit height | 2.0 mm |
| Microwave forward power | 1000 W |
| Plasma gas flow rate | 16.0 l/min |
| Carrier gas flow rate | 0.2 l/min |
| Vertical position for observation (above the top of the cavity) | 5.0 mm |
| Horizontal position for observation | 0.0 mm (center) |
| Hydride generation | |
| Sample solution acidity | 1.0 M HCl |
| Sample solution flow rate | 10.8 ml/min |
| NaBH ₄ concentration | 1.0 %(w/v)* |
| NaBH ₄ solution flow rate | 11.6 ml/min |

* In 0.5% (w/v) NaOH solution.

物質 0.5 g を 50 ml のビーカーに精秤し、王水 10 ml を加えてホットプレート上で約 20 分間加熱し、完全に溶解した。放冷後、純水を 50 ml を加え、さらに予備還元剤と干渉抑制剤を兼ねた L-システインの 20% 水溶液を 20 ml 加えた。次に、6 M 塩酸を 1.6 ml 加え、蒸留水を加えて 100 ml の定容にした。これをアンチモン定量のための試料溶液として測定に用いた。

3. 実験結果および考察

測定条件の最適化は、アンチモンの正味の発光強度(I_n)とバックグラウンド強度(I_b)の比、I_n/I_b 値が最大になる条件とした。ただし、発光強度(I_n)は、測定されるアンチモン

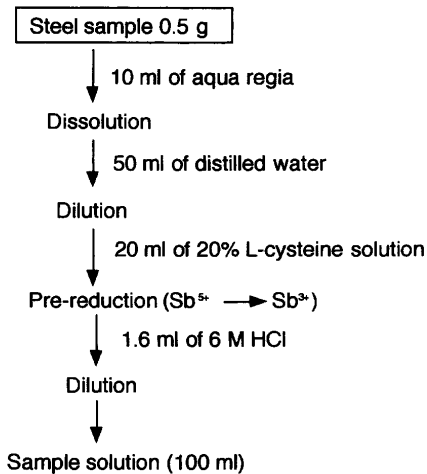


Fig. 2. Preparation of sample solution.

の発光強度から試薬ブランクを含むバックグラウンド強度 (I_b)を差し引いたアンチモンの正味の発光強度である。

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 測定波長

アンチモンに対して、 N_2 -MIP発光スペクトルの波長走査を行ったところ、205~260 nmの波長範囲で、アンチモンの4本の主要な発光スペクトル線が観測された。これらの発光スペクトル線について発光特性を調べ、その結果をTable 3に示した。この結果から、アンチモンの分析線として、 I_n/I_b 値が最大となるSb I 231.147 nmを選び、以下の実験に用いた。

3.1.2 還元剤の濃度

水素化物生成反応の還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度はアンチモンの測定に対して大きな影響を与えることがよく知られている⁸⁻¹³)。0.5%水酸化ナトリウムのアルカリ性下でテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度を0.1~2.0%の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を、Table 2に示した。また、Table 2には還元剤溶液の最適な送液流量も示した。

3.1.3 酸の種類と濃度

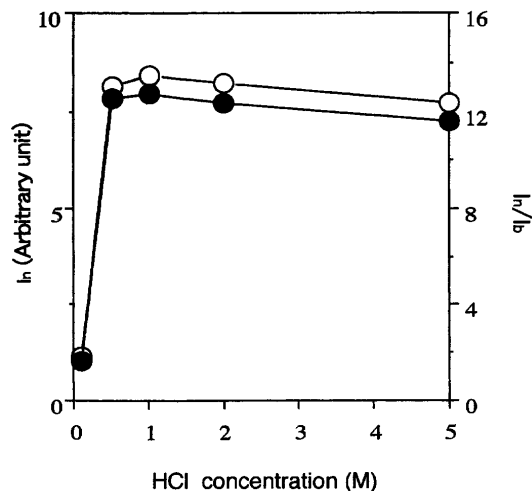
還元剤の濃度とともに、水素化物生成に用いる酸の種類と濃度もアンチモンの測定に対して大きな影響を与える⁸⁻¹³)。検討した酸は、塩酸、硫酸、硝酸の3種類で、それぞれ0.1~5.0 Mの濃度で変化させたときのアンチモンの発光強度による影響を検討した。すべての酸に対して0.1~5.0 Mの濃度範囲で大幅な感度の増加がみられたが、0.5 M以上でほぼ一定となった。その中で発光強度が著しく増加し、プラズマ中に安定して導入できる塩酸を最適な酸とし、その最適濃度は1.0 Mであると判断した。この結果をFig. 3に示し、以下の実験ではアンチモンの測定溶液を1.0 M塩酸の酸性度に調整して水素化物を生成させた。ところで、本研究で試料の溶解時に王水を用いるので最後の供試液中に少量の硝酸が残存した。しかしながら、硝酸

Table 3. Emission characteristics of major lines of antimony by high power N_2 -MIP-AES with continuous-flow hydride generation.

| Wavelength (nm) | I_n^* | I_n/I_b | BEC [†] |
|-----------------|---------|-----------|------------------|
| Sb I 206.833 | 0.59 | 7.72 | 0.26 |
| Sb I 217.581 | 0.83 | 16.43 | 0.12 |
| Sb I 231.147 | 1.00 | 21.34 | 0.09 |
| Sb I 259.807 | 0.90 | 18.08 | 0.11 |

* Relative to I_n and I_n/I_b of Sb I 231.147 nm as 1.00 with solutions of 1.0 μg Sb/mL

† Background equivalent concentration (μg Sb/mL).

Fig. 3. Effect of HCl concentration on I_n (○) and I_n/I_b (●) at Sb I 231.147 nm with continuous-flow hydride generation.

は0.5~5 Mの濃度範囲で測定値にほとんど影響しなかった。

3.2 測定感度

試料導入法として水素化物生成法を用いてTable 2に示すような最適条件下で得られたアンチモンの検量線は、5~10,000 ng/mlの範囲で直線となった。その相関係数および検出限界 (バックグラウンド強度を10回測定したときの標準偏差の3倍の発光強度を与える分析の濃度で、いわゆる 3σ 検出限界)は0.999および1.87 ng/mlであった。この値は、同じ方法で測定したときのヒ素(2.99 ng/ml)⁸)やセレン(0.86 ng/ml)⁸)で得られた値と近い値であった。一方、同一装置 (高出力 N_2 -MIP-AES)によって通常の溶液噴霧法で得られる検出限界は0.51 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、水素化物生成-高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法¹⁴)や水素化物生成-電気加熱原子吸光法^{15,16})を用いた場合、それぞれ0.20および0.14 ng/mlのアンチモンの検出限界が報告されている。

3.3 予備還元

一般に、実際の試料中あるいは試料を酸溶解した場合にはアンチモンは Sb^{3+} と Sb^{5+} の酸化状態で存在し、それぞれのアンチモンからのスチビンの発生効率は大きく異なる。実際に本実験で測定した結果、 Sb^{5+} の溶液からの水素

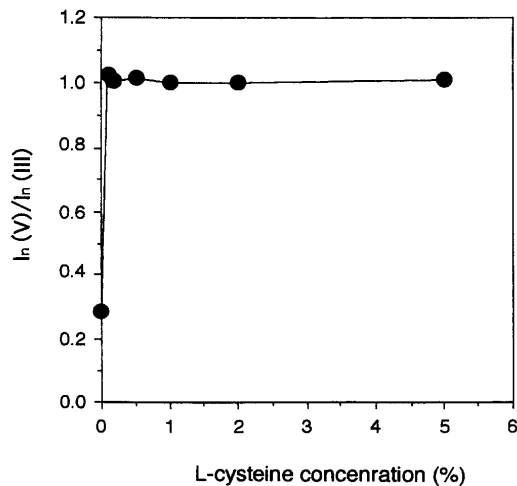


Fig. 4. Effect of L-cysteine concentration on emission intensity ratio of Sb^{5+} to Sb^{3+} .

化物の発生効率は Sb^{3+} の溶液を用いた場合の約 15% であった。したがって、試料溶液中の総アンチモン [$\text{Sb}^{3+} + \text{Sb}^{5+}$] を測定する場合には、水素化物生成反応の前に Sb^{5+} から Sb^{3+} への予備還元を必要とした。この予備還元によウ化カリウム、チオ尿素、L-システインを用いて検討し、比較したところ、L-システインが最も有効に作用した。L-システインは、原子吸光分析に水素化物生成法を用いてアンチモンとヒ素を定量するときに、 Sb^{5+} から Sb^{3+} に、また、 As^{5+} から As^{3+} に予備還元するために用いられている¹⁷⁻¹⁹⁾。このL-システインの最適濃度を検討するために、 $0.1 \mu\text{g/ml}$ のアンチモン (Sb^{5+}) 標準溶液にL-システインを $0.1 \sim 5.0\%$ で濃度範囲で変化させて加えたときのアンチモンの発光強度を測定した。その結果を、Fig. 4に示した。ここで、図中の $I_n(\text{V})/I_n(\text{III})$ は、 Sb^{3+} 溶液を用いて得られる発光強度 [$I_n(\text{III})$] に対する、 Sb^{5+} 溶液からの発光強度 [$I_n(\text{V})$] の比である。 0.1% 以上のL-システインを加えると、 Sb^{5+} から Sb^{3+} に完全に還元され、アンチモン (Sb^{3+}) のみの場合と同程度の発光強度を得ることができた。

3.4 共存元素の影響

水素化物生成法では、測定溶液中の分析元素のアンチモンの還元反応によって、揮発性のスチピンを発生し、溶液マトリックスから分離してプラズマ中に導入するので、主としてこの水素化物生成反応の際の共存元素 (化学種) による化学的な干渉が起こる⁸⁻¹³⁾。アンチモン (Sb^{3+}) に対して 1000 倍量の化学種が共存したときのアンチモンの発光強度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素およびその干渉の度合いを、スチピンの発光強度に対する相対強度で求めた結果を Table 4 に示した。ただし、相対強度が 100 ± 5 以内の値を示した元素 (Al, B, Ba, Ca, Cd, Ce, Cs, Cr^{3+} , Ga, Ge, Fe^{2+} , In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Pb, Rb, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, Zn, Zr, Y, V, Br^- , Cl^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , F^- , HCO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。

Table 4. Effect of diverse elements or ions on the determination of antimony by high power N_2 -MIP-AES with hydride generation.

| Element or ion* | Added as | Relative intensity† |
|------------------|--|---------------------|
| Ag | AgNO_3 | 28.7 |
| As | As_2O_3 | 40.2 |
| Au | $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 8.2 |
| Bi | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ | 54.4 |
| Co | Metal in HCl | 20.6 |
| Cr^{6+} | $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 28.2 |
| Cu | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 74.3 |
| Fe^{3+} | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 38.2 |
| Ni | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 7.9 |
| Pd | PdCl_2 | 0.9 |
| Se | Na_2SeO_3 | 30.4 |
| Te | Na_2TeO_3 | 72.3 |
| W | $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 40.5 |
| BrO_3^- | KBrO_3 | 35.5 |
| ClO_3^- | NaClO_3 | 28.6 |
| IO_3^- | KIO_3 | 26.6 |

* Diverse element or ion added at level of 1000-fold ratio of antimony.
† Relative to 100 for the emission intensity antimony ($0.1 \mu\text{g/ml}$) alone.

この結果から、銀、金、コバルト、ニッケル、パラジウムなどの共存元素および臭素酸イオン、塩素酸イオン、ヨウ素酸イオンのような陰イオンによる比較的大きな減感干渉が観察された。

3.5 鉄鋼分析への応用

本法の正確さや精度を確認するために、本法を鉄鋼分析に応用した。すなわち、日本鉄鋼連盟の「微量元素定量のための炭素鋼シリーズB」鉄鋼認証標準物質中のアンチモンの定量を行った。

3.5.1 干渉抑制

鉄鋼中の微量アンチモンを定量する場合には、先に Table 4 に示したように、主成分である鉄による干渉を考慮しなければならない。水素化物生成反応の溶液中で Fe^{2+} はアンチモンの測定に全く干渉を示さなかったが、 Fe^{3+} はアンチモンの定量に負の干渉を示す (Table 4 参照)。鉄鋼を王水で溶解した試料溶液中では鉄はすべて 3 価状態であると思われるので、水素化物生成反応の直前に Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元することを検討した。この鉄の還元剤として、アスコルビン酸、チオ尿素、L-システインを用いて検討したところ、L-システインが最も有効に作用した。L-システインについては、原子吸光分析法に水素化物生成法を用いてアンチモンとヒ素を定量するために、共存元素の干渉抑制剤として用いた報告例がある¹⁷⁻¹⁹⁾。このL-システインの最適濃度を検討するために、 Fe^{3+} を $5000 \mu\text{g/ml}$ 含んだ $0.1 \mu\text{g/ml}$ のアンチモン (Sb^{3+}) 標準溶液にL-システインを $0.1 \sim 5.0\%$ の濃度範囲で変化させて加えたときのアンチモンの発光強度を測定した。その結果を、Fig. 5 に示した。このように 2% のL-システインを加えることによってマトリックス元素である Fe^{3+} による干渉を完全に除去することができた。以上の結果と 3.3 の結果より、鉄の干渉抑制とアンチモンの予備還元を行うために、L-システインの添加は非常に有

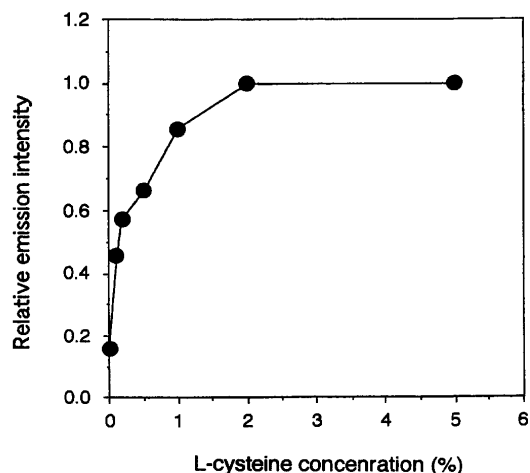


Fig. 5. Effect of the concentration of L-cysteine on I_p/I_b for antimony ($0.1 \mu\text{g/ml}$) in the presence of $5000 \mu\text{g Fe}^{3+}/\text{ml}$.

Table 5. Determination of antimony in steel samples by hydride generation-high power N_2 -MIP-AES.

| Sample* | Antimony content ($\mu\text{g/g}$) | |
|-----------|--------------------------------------|----------------------|
| | Certified value | Present work † |
| JSS 172-7 | 22 | 20 ± 1 (n = 5) |
| JSS 173-5 | 50 | 47 ± 2 (n = 5) |
| JSS 174-5 | 97 | 94 ± 5 (n = 5) |
| JSS 175-7 | 200 | 197 ± 11 (n = 5) |

* "Carbon Steel for Minor Elements Determination Series B" issued by The Japan Iron and Steel Federation.

† The mean \pm standard deviation (number of determinations).

効であることが見いだされたので、以下の実験では、その濃度を2%で加えることとした。

3.5.2 炭素鋼中の定量

アンチモンの定量操作は2.3の通りである。なお、この一連の操作中に試料の溶解に用いた硝酸が共存しているので、その影響が心配されたが、試料溶液中でのアンチモンの添加・回収試験を行い、ほぼ100%の回収を得ることができた。したがって、本法によるアンチモンの定量には検量線法を用いた。その定量結果をTable 5に示すように、標準値とともに示す。本法による定量結果は標準値と良好な一致がみられた。

4. 結言

本研究で、試料溶液の導入に水素化物生成法を用いてア

ンチモンの N_2 -MIP-AESの基礎的な検討を行った結果、検量線が5~10,000 ng/mlで直線性を示し、その検出限界は1.87 ng/mlであった。また、共存元素による干渉を検討した結果、銀、金、コバルト、ニッケル、パラジウムなどの共存元素および臭素酸イオンなどの陰イオンによる減感干渉が観察された。また、本法を適用して炭素鋼中のアンチモンの定量を行う際、鉄鋼の主成分である鉄が干渉を示した。しかし、 Sb^{5+} を Sb^{3+} に予備還元する還元剤でもあるL-システインを2%の濃度で加えることにより、 Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元することによって主成分である鉄による干渉もほぼ完全に除去することができた。その結果、鉄鋼標準試料中に含まれるアンチモンの定量値は、それぞれの標準値とよく一致する値であり、本法の有用性を実証することができた。

最後に、本研究の一部は(財)川鉄21世紀財団技術研究助成金の支援の下で行われたことを記し、謝意を表す。

文 献

- 1) Y.Okamoto: *Anal. Sci.*, **7** (1991), 283.
- 2) Y.Okamoto: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 745.
- 3) K.Oishi, T.Okumoto, T.Iino, M.Koga, T.Shirasaki and N.Furuta: *Spectrochim. Acta*, **49B** (1994), 901.
- 4) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 745.
- 5) M.Ohata and N.Furuta: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 447.
- 6) K.Ogura, H.Yamada, Y.Sato and Y.Okamoto: *Appl. Spectrosc.*, **51** (1997), 1496.
- 7) T.Nakahara and Y.Li: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 401.
- 8) T.Nakahara, Y.Li, H.Takeuchi and M.Futamura: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 97.
- 9) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 10) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J. Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 11) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 12) T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy*, Vol. 2, ed. by J. Sneddon, JAI Press, Greenwich, Connecticut, (1995), 139.
- 13) J.Dedina and D.L.Tsalev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 14) S.Chanvaivit and I.D.Brindle: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 1015
- 15) M.Elsayed, E.Bjorn and W.Frech: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000), 697.
- 16) S.Hirata, K.Okuda, M.Shibata and M.Aihara: *Bunseki Kagaku*, **46** (1997), 831.
- 17) B.Welz and M.Šucmanová: *Analyst*, **118** (1993), 1417.
- 18) B.Welz and M.Šucmanová: *Analyst*, **118** (1993), 1425.
- 19) D.L.Tsalev, A.D'Ulivo and L.Lampugnani: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 989.