総説と解説

フレームレス法を中心とした原子吸光法の問題点

戸田 昭三・土器屋由紀子

東京大学農学部農芸化学科
文京区弥生 1-1 (〒113)

(1975年 8 月 1 日受理)

Some Problems of Flameless Methods in Atomic Absorption Spectroscopy

Shozo TODA and Yukiko DOKIYA

Department of Agricultural Chemistry, The University of Tokyo
Yayoi 1-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received August 1, 1975)

1. はじめに

原子吸光分析法の一つの利点は、発光分光分析法や XMA 法などと異り、比較的初心者であっても容易に取り扱え、可成りな正確度をもって測定値が得られる点にあるといってもよいと思われる。この意味において、われわれのように実際試料に応用することが多い分野においては非常に重要な分析方法の一つである。近年、いわゆるフレームレス原子吸光法（以後無炎法という）の普及が著るしくなるにつれ、それについての問題点が多く指摘されるようになってきて、この原子吸光法が次第に熟練者でなければ取り扱えないような感じがえいだかせる。

また逆にいえば、原子吸光法はあまりにも安易に取り扱っていて、種々の問題点に気付かず通り過ぎていた面もあった。また一方において無炎原子吸光法の多くの問題点のゆえに、この無炎法を見限ってしまおうとする傾向の出ることを恐れている。

しかしながら、この無炎法はガスクロマトグラフ法や質量分析法、プラズマ発光法などと同様に μl の試料量で測定可能であり、取り扱い易さ、機器の廉価さなども加わり、実用的な面で測定法の確立が期待されているものである。

そこで、この紙面を借り、私達が農学の分野などで経験した多くの問題点およびその原因について記述し、分光光学専門の方々から、その正否および解決策をお教授頂きたいと思っている次第である。

2. 無炎原子吸光法の分類

従来用いられている無炎原子吸光法は大別すると、次の数種にわけて考えることができる。

- 1) 還元気化—低温原子化法^{1~6)}
- 2) 熱分解—低温原子化法^{4,7~13)}
- 3) 還元気化—加熱原子化法^{14,15)}
- 4) 金属発熱体加熱原子化法^{16~20)}
- 5) 炭素炉加熱原子化法^{21~27)}
- 6) 高周波誘導炉原子化法^{28,29)}
- 7) 陰極スパッタリング法^{30~33)}
- 8) その他の方法^{34,35)}

以上のように、原子化方法により分類したが、このうち 1) と 2) は水銀の測定にのみ適用されている方法で極低濃度で、しかも海水などのように多量に入手出来る場合には非常に有効である。この問題点としては分光学的な要素より、むしろ化学的および生物学的な要素が支配的であって、この紙面で論ずるのは適していないように思える。御興味のある方は他の総説³⁶⁾を参考にして頂

Fig. 1. West のフィラメントアトマイザー¹⁶⁾.

ければ幸いである。

3) の方法はヒ素、セレン、アンチモンなどの水素化合物が気体であることを利用した方法であり、分解原子化には、低温フレイムのほか、石英管などに巻いたニクロム線によるジュール熱を用い、大体 1000°C 以下の温度により測定されている。最近では上の 3 元素のほかビスマス、ゲルマニウム、鉛、テルルおよびスズにも利用できるという報告がある¹⁵⁾。

4) は West, Donega らを初め、我が国でも武内、鈴木ら多くの人達により盛んに研究され、二三商品化さ

Fig. 2. 武内らの原子化装置¹⁹⁾.

Fig. 3. バリアンテクトロン社のカーボンロッドアトマイザー.

れている。この方法は Fig. 1 および 2 に示した装置に水素を少量含むアルゴンまたは窒素雰囲気中でタンタル、タングステンおよびモリブデンなどのフィラメントおよびリボンを発熱体とし、その上に直接極微量(数 μ)の試料を置いて、電流を通じ、そのジュール熱によって原子化を行っている。この方法は 5) の方法と比較して小さい電流で急速に 3000°C 近くまで加熱することができ、チューブやカップ型のようなまわりを囲まれた形をしていないので、原子化された気体は急速な拡散を行うため、光源からの光は発熱体の近くを、光束を細くして通過させなければならず、応答の速い増巾系—記録計を必要とする。金属を使用しているため試料溶液の浸み込みによる誤差がなく、また“開放型”であるため前試料成分のメモリーが無い特長があり、空気の混入がなければ、標準溶液を使用している限りでは発熱体の損傷はなく、半永久的に使用可能であると報告されている。

5) は一般に市販されている装置の殆ど大部分が、このタイプで、それぞれ Carbon Rod Atomizer, Heated Graphite Atomizer, Flameless Atomizer, Graphite Furnace Atomizer などの名称で呼ばれているが、グ

Fig. 4. IL 社の新フレイムレス AA アトマイザー.

Fig. 5. Morrison らの誘導炉アトマイザー²⁹⁾。

ラファイトあるいはグラシーカーボン（スピログラファイト）を用いてチューブ、カップあるいはキューベット型にしたもので、内面に溶液の浸透を防ぐため、チタンあるいはジルコニウムのカーバイドでコーティングしてある。その典型的な2例を Fig. 3 と 4 に示した。

多くのものがチューブ型を採用しているが、この方法の初めは L'vov²¹⁾ ならびに Massman²²⁾ の炉から発

Fig. 6. 原子化用グロー放電管³²⁾。

展している。4) の金属発熱体を使用するものと比較して、大型であり数百アンペアの大電流を必要としている。最近の汎用機でも充填ガスを2気圧にまで高め、昇温を 3400°C まで達せられるようにしている例²⁷⁾ も見受けられる。

6) の高周波誘導炉を用いて、グラファイトのルツボを発熱体としている例を Fig. 5 に示した。また Fig. 6 に 7) の陰極グローを利用する方法を示してある。この方法は固体を前処理することなく、直接測定可能であ

Table I. フレーム原子吸光法と無炎原子吸光法の比較。

	フレーム原子吸光法	無 炎 原 子 吸 光 法
試 料		
量	ml	1~100 μ l
相	溶 液	溶液または固体
シグナル	連続的な高さ	ピーク状
感 度	ppm-ppb	ppb, ng- μ g
再 現 性	1~5%	3~20%
測定時間		
1回測定に必要な時間	30 sec	1~2 min
くり返し使用	無 制 限	制限あり (50~100回)
干 渉		
機械的干渉	(小) 試料の吸引速度	(大) dry におけるトビハネ 炉にサンプル溶液がクリープする dry, ash の段階における目的元素の気化 フィラメントの上の方で冷える
化学的干渉	(大) 酸化物の生成 耐火性化合物の生成 分子吸収 イオン化	(大) より揮発性元素との競合 分子吸収 炉、材料との反応 (カーバイド等)
バックグラウンド	(小)	(大) 同時補正必要 (2000~3000 Å)

り、光源のホローカソードランプと同様な雰囲気で原子化出来るので分光学的問題が減少することが期待されていて、現在研究が進行中である。

3. フレーム法との比較

さて、無炎原子吸光法といわれるものも前記のように何種類かに別けて考えることができる。このうち最も普及している 4) と 5) を中心にジュール熱を利用して測定する方法に注目して見よう。

まずフレーム法と大ざっぱに比較すると Table I のようにまとめることが出来る。無炎法においては試料量は μl オーダであるため、極く少量しか入手できない場合でも測定可能である反面、マイクロピペットやマイクロシリンジを用いて、炭素炉内の定められた小さな面積内、あるいはフィラメントの定められた部分に試料を乗せねばならない。したがって、ある程度の計り取り誤差が大きくなる可能性があり、慣れが必要である。

また得られるシグナルは Fig. 7 に示したように、フレーム法では連続した高さで得られる反面、無炎法では線状のピーク値として得られるため、ノイズをも拾った

Fig. 7. フレーム法と無炎原子法の測定チャート例。

高さで得られる。現在ではピーク面積としても得られるよう改良されつつあるが、まだ一般的にはなっていない。

感度に関しては、フレーム法のように燃料および助燃ガスなどにより薄められることもなく、また、ドレーンも出ない（スリットパーナーでは用いた試料の 90% がドレーンとして系外に捨てられる）ので、無炎法では可成りの向上が見込まれるが、検出限界に関してはフレ

Table II. 検 出 限 界。

Element	Line	Flame (g/ml)	Flameless (g)
As	1937.0	1×10^{-7}	1×10^{-8}
Cd	2288.0	2×10^{-9}	1×10^{-12}
Ca	4226.7	1×10^{-9}	1×10^{-10}
Co	2407.3	1×10^{-8}	2×10^{-10}
Cu	3247.5	2×10^{-9}	1×10^{-11}
Fe	2483.3	1×10^{-8}	5×10^{-11}
Pb	2170.0	2×10^{-9}	1×10^{-10}
Mg	2852.1	1×10^{-19}	1×10^{-12}
Hg	2536.5	5×10^{-7}	2×10^{-10}
Ni	2320.0	1×10^{-8}	1×10^{-9}
K	7664.9	5×10^{-9}	2×10^{-11}
Na	5890.0	2×10^{-9}	1×10^{-11}
Zn	2138.6	2×10^{-9}	2×10^{-12}

(Perkin Elmer 社カタログより)

As		2.5×10^{-7}	1×10^{-10} (2×10^{-8} g/ml)*
Cd		6×10^{-10}	1×10^{-13} (2×10^{-11} ")
Cu		2×10^{-9}	7×10^{-12} (1×10^{-9} ")
Mg		3×10^{-10}	6×10^{-14} (1×10^{-11} ")
Ni		8×10^{-9}	1×10^{-11} (2×10^{-9} ")
Zn		2×10^{-9}	8×10^{-14} (2×10^{-11} ")

(Varian Techtron 社カタログより)

* Sample size $5 \mu\text{l}$.

Table III. 植物灰の組成
(ppm in dry matter).

	(1)	(2)
K	23000	14700
Ca	13000	20900
Mg	4000	6200
P	3000	2090
Na	1000	82
Mn	150	91
Fe	130	270
B	14	24
Cu	12	12
Zn	50	28
Al	60	224
Sr	30	37
Mo	3	0.3
Ni	14	1.3
Ba	20	
Ti	7	
Si	200*	

(1) 8種の草の平均 (J. B. Jones *et al.*, 1968).

(2) NBS-SRM 1571 (オーチャード・リーフ).

* 被子植物 (H. J. M. Bowen, 1966).

ムふらつきによるノイズを拾わないが、迅速な応答を必要とするので増幅器のレスポンスが高められる結果、それ程大きくは改善されない。必要試料量が大幅に減少するので、結果として Table II に示したように絶対感度で 2~3 桁程向上している。(フレーム法では 1 ml の試料を使用したとする)。最近の報告³⁷⁾では 5 桁も 6 桁も向上したような報告があるが実状に適していないように思える。

4. 実試料での応用例

次に、われわれが直面した農学方面における実際の試料での問題点について逐次見てみよう。実試料において

Table IV. 講習会における合成植物試料中の鉛の測定 (ppm)³⁸⁾.

無炎原子吸光法		APDC-MIBK 抽出 フレーム原子吸光	
初心者	熟練者	初心者	
0.37	No. 1	0.33	
0.29		0.20	0.34
0.24		0.22	0.28
0.36	No. 2	0.32	0.30
0.33		0.30	0.34
0.24		0.33	0.27
0.31±0.053		0.31±0.028	
変動係数 17%		変動係数 9%	

は標準溶液と異り、共存する他成分が大きな問題を起す原因となっている。その代表として Table III に植物体中の無機成分含量を示した。このほか、有機物も多量に存在するので、測定する成分に応じて、400~500°C の電気炉中に十数時間置いて灰化を行う。また揮散する恐れのあるものについては、たとえば濃硝酸と過塩素酸を用いて湿式灰化を行う。このうち、塩酸あるいは硝酸などで溶解し一定量まで薄めてから測定に供する。このような前処理によって、共存する無機成分はケイ酸などの一部を除いて、試料溶液中に共存することになる。

また、無炎原子吸光法における試料注入から測定終了までの原子化過程について一言述べると、

i) マイクロピペットで Fig. 1~4 までの装置中のフィラメント上およびチューブ内に 5~20 μ l の一定量の溶液を置く (チューブ型のものでは斜め上の小穴よりマイクロピペットの先端を差し入れる)。

ii) 100°C 前後の温度で数秒~数十秒、溶液を dry up する。

iii) 100°C~500°C の一定温度で同じように、有機物質または他の分子種を分解、ashing を行う。

iv) 数秒間に、一定に設置した大電流を流し、急激に

Table V. キャベツ粉末中の銅の測定値の種々の分析方法および分析箇所による比較⁴⁰⁾.

測定方法	測定箇所数	測定回数	平均値 ppm	変動係数 %
放射化分析	3	12	4.12	17.7
原子吸光法	5	18	5.25	9.1
発色試薬—吸光法	10	44	4.65	11.1
ポラログラフィー	2	5	5.35	10.0
発光分析	2	9	5.39	20.5
総平均		88	4.81	15.3

1000~3000°C に上昇させて原子化を行う。

このように実試料を用い、上記のような過程で行われた無炎法の結果として次のような問題点が存在する。

4.1 再現性

無炎法はフレーム法と比較して、繰り返し精度が悪いことは早くから指摘されていた。1例として Table IV に、茶葉を湿式灰化後、硝酸 (0.7 N) で希釈し、標準溶液 (硝酸溶液) の鉛を添加して、0.33 ppm に合成した試料を用い、分析化学講習会において、如何なる結果が得られたかを見たものを示した。講習会なのでバラツキは普通の実験室の場合よりははるかに大きくなることは予想されたが、同時に測定した APDC-MIBK 抽出法を併用したフレーム法と比較したり、また Table V に示した、植物試料中で測定しやすい銅の場合で、別々の実験室によるバラツキ精度 9% と比較しても大きいことがわかる。

一般に標準溶液のみによるフレーム法では同一実験室内ではバラツキは 1~3%、無炎法でも熟練者では 3~10%、実試料では 3~20% であるとみなされている。

4.1.1 バラツキの要因

このように大きなバラツキの原因の一つとしては、マイクロピペットから金属フィラメント上あるいは炭素炉中に置かれた溶液の位置、溶液の拡がり面積に関係しているとみなされている。たとえば、1 ppm の溶液を 5 μ l 取って測定した場合と 0.5 ppm の溶液を 10 μ l 取った場合では両者のシグナルの高さは等しくない。また、検量線の直線性は採取量が一定で濃度が増加して行く場合

と、濃度を一定にして採取量を増加させて行く場合では、後者の方が早くから直線性をはずれるという事実⁵¹⁾よりも判断できる。

熟練者では比較的一定箇所、一定の大きさの水球を作る事が可能で、この事がバラツキ精度を向上させていると考えられる。しかし理想的に溶液が設置されても ii) の dry 過程に溶液が内部表面上をころげ廻るクリーピング現象が、最終的位置および溶質の接触面積を変化させてしまう。この事実は原子化温度における熱の伝達および蒸発速度に関係し、非常に重要な要因と考えられる。

これの対策として、炭素炉内に小さな窪みを着けたりタップなどで溝を切ったりして、精度改善の研究が続けられている。

iii) の ashing 過程においては溶液中の硝酸塩などが分解して酸化物へ移行したり、残存した過塩素酸塩が爆発的に分解する。そのほか実試料においては共存成分間での反応も起ることも考えられ、標準溶液の場合とは一致しない。もちろんこの時の温度が高すぎた時は一部測定成分の揮散も行われる。

iv) の atomizing 過程において得られるシグナルは Fig. 7 のようにピーク状のもので、その高さにより濃度が推定されているが、記録紙送りのスピードを速めて、より詳細に検討すると Fig. 8 および Fig. 9 のようになり、標準溶液では比較的単一のピークと見てもよいが、実試料においては単一のピークとみなすには問題の

あることが判る。さらに、幾つかのピークの現われる時期およびその高さが、繰り返し度に変化し、前述の試料位置、接触面積などとの関係によるものと考えられる。しかし、原子化温度が急速に高くなった場合は、単一ピークに近似し、高さ測定による精度も向上すると期待された。

これに関し植田⁸⁰⁾らは原子化と化学反応の競合状態を仮定し、温度上昇のゆるい過程では数種の分子種の

Fig. 8. 無炎原子吸光法における鉛の 2833 Å 線吸収のシグナルの形³⁸⁾。

Fig. 9. オーチャード・リープ (NBS-SRM 1571) の無炎原子吸光法における鉛の 2833 Å 線吸収のシグナルの形。

解離エネルギーに順じて、次々とピークが現われるが、急速な高温化は原子化が解離よりも支配的となり、ピークが単一化することを理論的に指摘している。

しかしながら、あまりにも急激な加熱は測定成分原子が光路を横切る時間が極端に短くなり、記録計のペンスピードが追従できなくなったり、ロックイン増幅方式を用いた装置では増幅系の遅れとなって現われる。また多くの装置では交流増幅を行っているので、チョッパーにより光量がゼロの時の吸光度変化を測定できない、またはオーバーシュートなどの誤差を誘引する。したがって、チョッパースピードを上げる、ホローカソードランプは直流点灯する、シンクロスコープにより測定するなど種々改善の研究がなされている。

4.1.2 シグナルピークの複雑さの原因

ここでまた、Fig. 8, 9 で得られたシグナルが複数のピークの合成よりなっていることについて考えて見よう。

標準溶液における鉛はすべて硝酸塩の形で溶存していて、ashing 温度で大体分解し酸化物になり、atomizing 段階において、酸化物は急激に分解原子化して揮発すると考えられる。この ashing 後において発熱体上にある分子種が単一物である場合は単一なるピークになると考えられる。しかし、Fig. 10 で見られるように、タンタルリボン上の原子化をシンクロスコープでモニターしたものは⁴¹⁾、標準溶液の硝酸塩のみであるにも拘らず、単一なピークではない。金属接触部分とそれより離れた部分における解離および蒸発に差を生じるからではないかと考えられる。柳沢ら⁴²⁾はガラス状炭素、タングステンおよびタンタルを用いて検討した結果、第一義的にはフィラメント材質の試料成分を還元する作用により規定され、次いで還元された成分とフィラメント材質との親和力に関係すると解釈している。

実試料では、温度上昇中における他成分との反応、解離、蒸発はかなり複雑であろうと考えられる。前処理による溶液化前の試料中でも、測定成分は数種類の分子種として含有され、Fig. 11⁴³⁾ に示すように NBS スタンダードの石炭および牛の肝臓粉末をグラファイトするつば

Fig. 10. 加熱金属アトマイザー上における原子化温度と鉛の 2170 Å 線の吸収強度との関係⁴¹⁾。

Fig. 11. 誘導炉でゆっくり加熱蒸発したときのプラズマ発光スペクトル⁴³⁾。

中に入れ、高周波誘導加熱ガス化後、プラズマ分光法により発光強度を記録すると温度上昇にしたがい、幾つかのピークとなって、測定成分が分留され、あるいは反応により別れて出現してくる。この現象は無炎原子吸光法の加熱中に同様に起っているものと判断できる。この分留原子化が、含有分子形態で異った温度で起ることは、また測定元素の原子化効率がそれぞれ異っていることを

Fig. 12. 無炎原子吸光の諸条件に対する Pb 2833 Å 吸収のシグナルの形³⁸⁾。

(a) 灰化温度 250°C, 原子化温度 1800°C;
(b) 灰化温度 550°C, 原子化温度 1800°C.

示し、標準溶液で得られた吸収強度と同一とみてはならない事を示している。

そこで我々は、有機試薬—有機溶媒抽出法を併用することにより、標準溶液からも実試料溶液からも同一化学種として、無炎原子吸光法に適用すれば、これらの誤差を解決出来るものと考えピークの形について検討を行ってみた。結果は Fig. 12 に示すとおりで、実試料および標準溶液の両者を APDC (ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム塩) と反応させ MIBK (メチルイソブチルケトン) で抽出後、無炎法で得たシグナルは、条件さえ一定なら大体同じものが得られる事が判った。しかし、単一なピークでなく、炭素炉内では発熱体と接触している試料とその上に存在する試料とで異った原子化過程が行われていることを示している。また、バラツキ精度の改善には明瞭な効果がなく、MIBK の蒸発速度、炉内での接触面積などによる誤差が関係しているものと思われる。

これまでの経過から精度改善のための一つの措置として、ピーク高さの代りに面積強度を用いればよい事が予想される。それについて検討を行ったのが Table VI である。ここでは面積強度は記録計の最高チャートスピード (300 mm/min.) で記録後、切抜き重量法で測定した。標準溶液を用いた場合の切抜き面積による吸収強度では、殆ど有意差は認められず一定値を得、結果として実試料中の鉛定量値も比較的条件に影響されない事が判った (Table VII 参照)。

4.2 干渉と正確さ

Table VII におけるこれらの試料では鉛の濃度は 0.33 ppm に作られている。また Table IV においても、フレイム法では大体妥当な値が得られたにも拘らず、ピーク高さによる無炎法では 2 人の熟練者は精度よ

Table VI. 吸 収 強 度
(標準水溶液, 0.4 ppm, 共鳴線 鉛 2833 Å).

加 熱 条 件		ピーク強度	積 分 強 度
灰化温度	原子化温度		
250°C	1400°C	69.6 mm	25.3 mg
250°C	1800°C	72.1	23.6
550°C	1800°C	90.9	24.9

い値は得られているにも拘らず、二者の間には大きな有意差があり、片方は正確性に欠けている。このことは干渉効果と関連して無炎法の非常に大きな問題点であろう。

植物あるいは動物組織のように多量の有機物を含む試料においては、乾式あるいは湿式灰化後塩酸あるいは硝酸などの酸で溶解しなければならない。このような前処理に使用され、残存した酸が無炎法では如何に大きな干渉効果をもたらすか マンガンを用いて検討したのが、Fig. 13 であり⁴⁴⁾、その大きさは従来のフレイム法からは想像出来ないくらい大きく、特に過塩素酸および硫酸の干渉は大きい。一般に他の金属元素に対しても過塩素酸の干渉は著るしい。

さらにマンガンの定量に際して⁴⁴⁾、他の金属成分がおよぼす干渉は、Table III から判るように多量に共存するカルシウムが特異的に大きく、しかも塩化カルシウムの型で加えた時に著るしい。その様子を Fig. 14 に示した。この干渉は炭素炉内に別々に塩化マンガン溶液と塩化カルシウム溶液を混り合わないようにして置いて、dry—ashing—atomize の操作を行った場合でも、両者の混合溶液を用いた場合と同様であり、高温ガス化状態で互いに干渉していることを示している。しかしカルシ

Table VII. カーボンロッドアトマイザー法における茶の灰+鉛の Pb 2833 Å 線の吸収強度.

溶 媒	加 熱 条 件		ピーク強度 (ppm)	積 分 強 度 (ppm)
	灰 化 温 度	原 子 化 温 度		
0.7 N HNO ₃	250°C	1400°C	43.9 mm 43.1 (.281)	12.8 mg 12.6 (.265)
	250	1800	38.0 (.215)	11.9 (.248)
	550	1800	30.5 43.0 (.184)	10.0 13.1 (.232)
APDC-MIBK	250	1400	—	—
	250	1800	34.9 26.3 (.243)	12.2 12.2 (.243)
	550	1800	37.3 46.3 (.273)	12.8 13.6 (.257)

Fig. 13. Mn (4030 Å) の吸収に対する酸の影響⁴⁴⁾. Fig. 14. Mn (4030 Å) の吸収に対する金属の影響⁴⁴⁾.

ウム塩を硝酸塩の形で入れた場合は、混合溶液でも、別けて置いた場合でも干渉効果は殆どなかった。しかし、カルシウムの量がマンガンの千倍を超える場合は硝酸塩でも干渉のある場合が見られた。

これらの原因については、ガス化後両元素間あるいは両元素を含む新しい分子種が出来る化学干渉と解釈するものと、分光学的干渉すなわち圧力効果などによる共鳴線の波長、およびスペクトル幅の変化に基くものとする考えとがある。どちらが支配的であるかということの究明は高温中の化学種についてのデータがあまりにも少いので、今後の研究に待たねばならない。

しかし、無炎原子吸光法では標準溶液のような共存物質のない場合でも検量線の曲りが、フレーム法に比較してはるかに吸光度が低い範囲から始まること、またカーボン炉を用いてカドミウムのような比較的揮発しやすい成分の検量線においても Fig. 15 に示すように、使用液量が多い程、すなわち発熱体との接触面積が大きい場合程、同量の金属成分に対して小さい信号を得ている⁴⁵⁾。同様な現象が同一量を用いてアルコール添加により、溶液の表面張力を変化させて接触面積を上げた場合においても観測されている⁴⁶⁾。

また無漏⁴⁷⁾はレーザーマイクロプローブによるマグネシウムのスペクトルとマグネシウムのホローカソードランプの発光線とを重ね合わせてスペクトルを測定し、Fig. 16 のようなスペクトルを得ている。Fig. 16 はレーザーにより生じたプラズマ中での自己吸収波長とホロー

Fig. 15. カドミウム 2288 Å の無炎原子吸光法におけるサンプル量と検量線との関係⁴⁵⁾.

Injection volume: —●— 5 μl, —△— 10 μl, —○— 20 μl, —□— 30 μl, —▲— 40 μl;
Bore size: 4.0 mm; Ar: 0.7 l/min.

Fig. 16. マグネシウムのレーザーマイクロプローブ発光とホローカソードランプとの同時スペクトル⁴⁷⁾.

カソードランプの発光線との波長が明らかに異っている事を示している。温度も温度上昇率もレーザー(500~600 μsec ⁴⁷⁾で 4300~5000°C⁴⁸⁾とジュール熱(1~数 sec 1500~3000°C)とは異なるけれども、プラズマの周囲の自己吸収を起す部分は多分かなり温度も冷え、また外に拡散して単位体積中の原子の数も減少していることと思われる。Fig. 16 で見られる程著るしくはなくとも無炎法でも同様な現象が起っていると想像される。急速な加熱による測定成分自身の急激な蒸発および共存する多量他成分の蒸発、置換ガス圧の増加などの影響をスペクトル幅およびスペクトル波長から検討しなければならないのではないかと考えられる。

5. 干渉の分光学的考察

5.1 スペクトルの位置と形

原子スペクトルについては、多くのすぐれた総説、解説やテキスト⁴⁹⁻⁵³⁾があり、ホローカソードランプからの発光線およびフレーム中の吸収線について詳細に述べられている。それらによれば

- 1) 原子吸光法に利用されるスペクトルは殆どすべて同位体元素および原子核スピンの影響により微細構造を持ち、単一なスペクトルではない。
- 2) 微細構造の相対的強度は理論から予測出来るが、位置については不明点が多い。
- 3) 各微細構造は原子吸光係数によって特徴付けられていて、発光のプロファイルは自己吸収がなければ吸光のプロファイルと同等である。
- 4) 原子スペクトル線は各々の微細構造の足し合せたものになる。
- 5) 各微細構造一つ一つのプロファイルは二つの広がり効果の結果によって定まる。一つは Doppler 広がり、Gauss 曲線で表わされ、その半値幅は次のようになる。

$$\Delta\nu_D = \frac{2\sqrt{2}R\ln 2}{c} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \dots\dots\dots (1)$$

R は気体定数、 c は光の速度、 ν_0 は中心の振動数、 T は絶対温度、 M は原子量である。

また、他の効果は衝突による広がり、位置の波長シフトおよび非対称的な Lorentz 曲線で表わされる。その半値幅は次のようになる。

$$\Delta\nu_L = 2 \times 6.02 \times 10^{23} \sigma^2 P \sqrt{\frac{2}{\pi RT} \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{M} \right)} \dots\dots\dots (2)$$

P はガス圧、 A は測定成分の原子量、 M は周囲の気体の分子量、 σ^2 は有効衝突断面積である。一方、Lindholm によれば半値幅は次のようになる

$$\Delta\nu_L' = 1.30 C_6^{2/5} v^{3/5} N \dots\dots\dots (3)$$

C_6 は van der Waals 定数、 v は粒子の速度、 N はアボガドロ定数である。

また、衝突によるスペクトルの半値幅とピーク位置のずれ $\Delta\nu_s$ との間には Lindholm によれば次の関係がある。

$$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_s} = 2.77 \dots\dots\dots (4)$$

- 6) 中心に対して非対称性を無視した場合、スペクトルのプロファイルは Voigt の式で表わされるとみなされる。

$$k_{\nu_i} = k_{0i} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (\omega - y)^2} \dots\dots\dots (6)$$

K_{0i} は微細構造 i 成分の最大吸光係数あるいは発光強度、

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

a はスペクトルのすその広がり、 α 因子と呼ばれるもので原子吸光法では光源の光と吸収線の重なりに関係する重要な因子である。

- 7) ホローカソードランプ内のように低圧(1~6 Torr)では、衝突による Lorentz 広がりは無視できるので、(6) 式は純粋な Gauss 曲線となり次式で表わされる。

$$k_{\nu_i} = k_{0i} \exp[-4 \ln 2 (\nu_i - \nu_{0i})^2 / \Delta\nu_D^2] \dots\dots\dots (7)$$

以上の理論から推定されたスペクトルの位置およびスペクトル幅の幾つかに関し、1)~4) までの微細構造の強さと位置を Fig. 17 にインジウムの 4102 Å とアルミニウムの 3961 Å の線について図中棒線で示した⁵⁴⁾。

Fig. 17. ホローカソードランプおよび笑気フレームからの発光線プロファイルと微細構造⁶⁴⁾.

- 右 In 4102 Å 同位体比 $^{115}\text{In} : ^{113}\text{In} = 4 : 96$, 核スピンの 9/2, 微細構造位置 cm^{-1} と (相対強度): 0.0 (1.3), 0.0083 (32), 0.2810 (0.9), 0.895 (21), 0.3798 (0.5), 0.3890 (11), 0.6608 (1.3), 0.6702 (32).
- 左 Al 3961 Å 同位体比 ^{27}Al 100%, 核スピン 5/2, 微細構造位置 cm^{-1} と (相対強度): 0.0 (13), 0.0092 (16.2), 0.0149 (12.5), 0.0329 (37.5), 0.0460 (16.2), 0.0552 (4.6).

また Table VIII には幾つかの微細構造間の距離を示し⁵⁵⁾, 同時に Heisenberg の不確定性原理に基づく自然幅を示した⁵⁶⁾.

7) からも判るようにホローカソードランプからの光は自己吸収がない場合は Doppler 幅だけが支配的なので極めて幅の狭いプロファイルを作り, 理想的な放電の場合には Fig. 17 に一部示すように細いすその少いスペクトルとなる。インジウムの 4102 Å の線のように微細構造が充分離れてあるものでは, ホローカソードランプでは, その各々は分離した輝線として取り扱える。ただし一般の分光器では分解能が悪いので分離したス

Table VIII. スペクトルの微細構造の分離距離⁵⁵⁾と自然幅⁵⁶⁾.

Line (Å)	$\Delta\nu_{\text{spl}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\lambda_{\text{spl}} (\text{Å})$	$\Delta\lambda_N (\text{Å})$
Au 2428	0.2	0.011	14×10^{-6}
B 2496	0.2	0.012	116×10^{-6}
Co 2407	0.5	0.029	64×10^{-6}
Cu 3248	0.4	0.042	57×10^{-6}
Hg 2537	0.7	0.045	40×10^{-6}
Li 6708	0.7	0.315	144×10^{-6}
Mg 2852	0.2	0.016	136×10^{-6}
Mn 2795	0.3	0.023	43×10^{-6}
Pb 2833	0.45	0.036	6×10^{-6}
Sn 2863	0.25	0.020	189×10^{-6}
Ti 2767	0.7	0.054	65×10^{-6}

クトルとしては観測されない。Table IX⁵⁸⁾ に幾つかの共鳴線の Doppler 幅とホローカソードランプでの半値幅の測定値を示した。しかし, 実際のホローカソードランプの光は放電電流が増加するにつれて自己吸収が現われ, 結果としてその半値幅は増加している^{49, 58, 59)}.

5.2 無炎法におけるスペクトルプロファイルの推定

さて, 原子化され光を吸収する状態にある元素が, いかなるプロファイルのスペクトルを持つかを考えると, 5) および 6) から推定されるであろう。フレーム法でも無炎法でも 2000~3000°C の温度で, 1 気圧以上の圧力下に置かれていると考えられる。この温度における Doppler 幅は大体 Table IX および X に示したような値を取る。また, 共存する気体はフレーム法では燃焼後のガス, CO, H₂O, N₂ などが主なもの定常的な圧

Table IX. スペクトルの Doppler 幅およびホローカソードランプのスペクトル幅⁵⁸⁾.

共 鳴 線	原子量	ド ッ プ ラ ー 幅		
		$T=200^\circ\text{K}$ $\text{cm}^{-1} (\text{Å})$	$T=500^\circ\text{K}$ $\text{cm}^{-1} (\text{Å})$	$T=2000^\circ\text{K}$ $\text{cm}^{-1} (\text{Å})$
計	Cs 8521	132.91		
算	Li 6708	6.94		
値	B 2498	10.82		
ホ ロ カ ソ ー ド	Ca 4227	40.08	25 mA	Ar 1.6 torr
	Mg 2852	24.31	5	Ar 1.6
	Zn	65.37	10	Ne 3.3
				0.13 (0.023)
				0.17 (0.014)
				0.12 (0.011)

Table X. 笑気フレイム中のスペクトル幅⁵⁰⁾.

共鳴線 (Å)	濃度 ppm	フレイム条件 l/min		バーナー 高さ mm	実測半 幅 cm ⁻¹	波長ずれ $\Delta\nu_s$ cm ⁻¹	トッブラー幅 $\Delta\nu_D$ cm ⁻¹	ローレンツ幅 $\Delta\nu_L$ cm ⁻¹	α 値
		C ₂ H ₂	N ₂ O						
Al 3944	100	3.2	4.6	24	0.307	0.046	0.192	0.189	0.81
Al 3961	25	3.2	4.6	24	0.301	0.048	0.191	0.204	0.89
Ca 4227	25	1.3	8.8	13	0.209	0.037	0.131	0.132	0.84
Ca 4227	0.7	2.9	5.8	3	0.218	0.032	0.146	0.121	0.70
In 4102	25	2.9	5.4	5	0.144	0.040	0.089	0.150	1.40
K 4047	100	2.9	5.9	3	0.312	0.072	0.155	0.281	1.51

力を示しており、無炎法では置換ガスのアルゴンあるいは N₂ が主なものであろう。このような状態における原子が示すスペクトルの Lorentz 幅および吸収位置のずれはフレイム中の場合 Table X に示す通りである。この結果から推定すると、ホローカソードランプからの共鳴線の位置およびプロファイルと原子化部分で起る共鳴線の位置もプロファイルも異なり、測定元素の原子数の増加に比例して、ランプの光は吸収されるわけではない。保田⁴⁹⁾ は透過光のスペクトルのプロファイルを計算から Fig. 18 に示すように示し、測定成分の濃度が高くなった場合の検量線の曲りを明確に説明している。

ここで無炎法における検量線の曲り (Fig. 15) や、Fig. 14 に示したマンガンにおけるカルシウムの干渉について考えて見よう。急速に加熱された試料から蒸発する気体は、その瞬間光が横切る空間の圧力を増加させるであろう。この圧力増加について L'vov⁵³⁾ は分子量 M

の試料が温度 T に熱せられたとき単位時間内に消散する量 G を次のように仮定した。

$$G = P \sqrt{\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)} = 5.8 \times 10^{-2} P \sqrt{\frac{M}{T}} (\text{g/cm}^2 \text{ sec}) \quad \dots (8)$$

P は torr で示される。そして Fonda⁶⁰⁾ の結果を参考にして、実効原子化時間 0.1 秒以下、原子量 50 の物質 10⁻⁸ g を 0.01 cm² の面上に置き、3500°K にした時、 $P \geq 0.1$ torr であると推定している。これだけの圧力増加では到底 Lorentz 幅を有意的に変化させる程には至っていない。しかし、無炎法では常温にある置換ガスが急激な加熱により膨張するときの圧力を考慮しなければならないのではないだろうか。一般に発熱固体からガス体

Fig. 18. 透過光 (カルシウム) の線プロファイル。光源の共鳴線：自己吸収 22%。1: $\Delta\nu_s=0$ Å, 最大吸光係数=5.00, 吸光度 0.874; 2: $\Delta\nu_s=0.002$ Å, 最大吸光係数=5.00, 吸光度 0.856; 3: $\Delta\nu_s=0.004$ Å, 最大吸光係数=6.00, 吸光度 0.924^{49, 59)}。

Fig. 19. 各種フレイム条件におけるカルシウム 4227 Å の半値幅の測定値と濃度との関係⁶¹⁾。

(a) Nitrous oxide-acetylene flame.

Curve 1: N₂O/C₂H₂=2.0.

Curve 2: N₂O/C₂H₂=2.3.

Extrapolated half-width 250 mK.

(b) Air-acetylene flame.

Curve 1: Air/C₂H₂=3.8.

Curve 2: Air/C₂H₂=4.2.

Curve 3: Air/C₂H₂=4.7.

への熱の伝達はそう大きいものではなく、圧力増加も大きいものとは思えないが、フレーム法の定常圧力下に置かれたものより、一回一回の操作における無炎法での圧のバラツキは大きくなる可能性が多い。

さらに、笑気流量 8.61 l/min, アセチレン流量 4.31 l/min のフレーム中で、0.45 ml/min の溶液がフレーム中に入る条件（使用溶液量は 4.5 ml/min で 90% がドレーンとなる）でのカルシウムの 4227 Å 線の半値幅の変化とカルシウム濃度との関係を Fig. 19 に示した⁶¹⁾。

この場合のカルシウムの増加に比例した圧力増加は 100 ppm 当り、大ざっぱに見積っても 10^{-5} 以下の体積増加に関係した分にしかならない。それにも拘らず Fig. 19 においては 100 ppm 当り $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ の増加になり、圧力効果による広がりや解釈するのは納得が行かない。フレーム中では常に温度が一定であることから、Doppler 幅は一定である。このスペクトル幅の増加が、共鳴広がりを見捨て、Lorentz 広がりのみによるとすれば、広がり約 36% 吸収位置のずれを引き起していることになる。

無炎法では標準溶液のように測定成分しか含まれない場合でも、試料量の増加および接触面積の変化による内部圧変動などに関連して、スペクトル的にもフレーム法と比較して、より大きな問題点がある。さらに実試料では共存する他成分がおよぼす圧力効果、発熱体の冷却効果などが重なり、スペクトルプロファイルへの影響は非常に大きなものと推察される。

しかし、Fig. 14 に示した塩化カルシウムのマンガンに対する干渉をすべて、蒸発気化過程における圧力変化によって起るスペクトルの問題とするには、非常に疑問が多い。硝酸塩で加えたカルシウムが ashing で酸化物になって、2850°C の沸点となる。atomizing では気化されず殆ど炭素炉内に残るためマンガンの気化原子化に関与しなくなると解釈されるが、 CaCl_2 の沸点は 1600°C MnCl_2 では 1190°C、金属マンガンでは 2095°C である事実から明確に干渉の理由を説明できない。

このように、無炎法において試料の増加、接触面積の変化などによる圧力変動を相対的に押え、かつスペクトルの形を平たくして幅を広げてホローカソードランプからの光の波長とのずれによる影響を少なくするため、原子化部分の圧力を高くする実験が L'vov^{58, 62)} によりカドミウムを用いて行われた。1 気圧では大きく湾曲した検量線は 9 気圧では、感度は落ちるけれどもほぼ直線状となる事を確認している。また最近の市販の無炎法装置においても、この事を利用したものも見られる (Fig. 20)²⁷⁾。

しかしながら、スペクトル幅を広げ、スペクトルの裾

Fig. 20. ビスマスにおける加圧および積分強度による検量線の直線性²⁷⁾。

を長く引かせることは、直ちに近接共鳴線との重なりを生じ、たとえば銅の 3247.540 Å とユーロピウムの 3247.53 Å⁶³⁾、アルミニウムの 3082.155 Å とバナジウムの 3082.11 Å⁶³⁾、バナジウムの 2506.905 Å とケイ素の 2506.899 Å⁶³⁾、白金の 2719.038 Å と鉄の 2719.025 Å⁶³⁾、および水銀の 2536.519 Å とコバルトの 2535.964 Å⁶⁴⁾ などの重り合いによる干渉はフレーム法でも報告されているので、無炎法では非常に大きなものとなる事が予想される。

これらの問題点の解決法としては、著者らは気化過程と原子化過程を切り離し、ある定常圧下で原子化が行えるよう無炎法の加熱方法を工夫すべきではないかと考えている。またホローカソードランプからの光を Stark 効果あるいは Zeeman 効果などにより、あらかじめ試料量や予想される干渉物質に応じて長波長へ移動させておく方法が提案されている。

6. その他の問題点

実試料中に含まれる他成分、たとえばアルカリハライドなどの分子吸収の除去法として、最近使用されている連続光源併用のバックグラウンド補正についても問題点が存在するが、著者らのこの方面への経験は浅く詳細な知見の持ち合せがない。

そのほか、炭素炉自身に含まれる不純物元素の除去、また Table III に示されるような多量の K, Na を含む場合極端にいい方をすれば 2000~3000°C でアルカリ熔融を行っても耐えられるような材質の開発など実際面で

の問題点がある。

このようなスペクトル的なものも含め、無炭法自体の問題点に加えて、この方法は非常に感度がすぐれている反面、標準溶液や試料を保存するときの容器の問題、液性の問題および実験室内の空気からの汚染など多くの問題点が存在する。この点についてはこの雑誌で取り扱うことは適当でないと考え、ほか⁶⁵⁾に記したので参考として頂ければ幸いである。

文 献

- 1) W. R. Hatch, and W. L. Off: *Anal. Chem.* **40**, 2085 (1968).
- 2) W. L. Hoover, J. R. Melton, and P. A. Haward: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* **54**, 860 (1971).
- 3) D. C. Manning: *Atomic Absorption Newsletter* **9**, 109 (1971).
- 4) 山崎素直, 土器屋由紀子, 不破敬一郎: 第34回分析化学討論会要旨集, p. 79 (1973).
- 5) 実政 勲: 地球化学討論会要旨集, p. 36 (1974).
- 6) 児玉幸雄: 海洋学会私季大会要旨集 (1974).
- 7) V. Lidums, and U. Ulfvarson: *Acta Chem. Scand.* **22**, 2150 (1968).
- 8) D. H. Anderson, J. H. Evans, J. J. Murphy, and W. W. White: *Anal. Chem.* **43**, 1511 (1971).
- 9) R. J. Thomas, R. A. Hagstrom, and E. J. Kuchar: *ibid.*, **44**, 512 (1972).
- 10) 辻野隆三, 上田貞夫, 森田武憲: *分析化学* **22**, 591 (1973).
- 11) 西 末雄, 堀本能之, 中野信雄: *同上* **23**, 386 (1974).
- 12) 西村雅吉, 松永勝秀, 久々津正, 小西繁樹: 日本化学会第30春季年会講演予稿集II, p. 773 (1973).
- 13) 加藤甲五, 安藤 厚, 岸本俊彦: *分析化学* **21**, 1057 (1972).
- 14) R. C. Chu, G. P. Barron, and P. A. W. Baumgarner: *Anal. Chem.* **44**, 1476 (1972).
- 15) K. C. Thompson, and D. R. Thomerson: *Analyst* **99**, 595 (1974).
- 16) T. S. West, and X. K. Williams: *Anal. Chim. Acta* **45**, 27 (1969).
- 17) L. Ebson, G. F. Kirkbright, and T. S. West: *ibid.*, **61**, 15 (1972).
- 18) H. M. Donega, and T. E. Burgess: *Anal. Chem.* **42**, 1521 (1970).
- 19) T. Takeuchi, M. Yanagisawa, and M. Suzuki: *Talanta* **19**, 465 (1972).
- 20) J. Y. Hwang, R. A. Ullucci and C. J. Mohelar: *Anal. Chim.* **45**, 795 (1973).
- 21) B. V. L'vov: *Spectrochim. Acta* **17**, 761 (1961).
- 22) H. Massman: *ibid.*, **23B**, 215 (1968).
- 23) S. H. Omang: *Anal. Chim. Acta* **55**, 439 (1971).
- 24) J. P. Matosek and B. J. Stevens: *Clin. Chem.* **17**, 363 (1971).
- 25) J. Y. Hwang, P. A. Ullucci, S. B. Smith Jr. and A. L. Malenfant: *Anal. Chem.* **43**, 1319 (1971).
- 26) R. Woodriff, R. W. Stone and A. M. Held: *Appl. Spectrosc.* **22**, 408 (1968).
- 27) J. Y. Hwang and G. P. Thomas: *Amer. Lab.* **6**, 55 (1974).
- 28) J. B. Headridge and D. R. Smith: *Talanta* **18**, 247 (1971), **19**, 833 (1972).
- 29) Y. Talmi and G. H. Morrison: *Anal. Chem.* **42**, 809 (1970), **44**, 1455 (1972).
- 30) B. J. Russell and A. Walsh: *Spectrochim. Acta* **15**, 883 (1959).
- 31) D. S. Gough, P. Hannaford and A. Walsh: *ibid.*, **28B**, 197 (1973).
- 32) 辻井完次, 久我和夫: 分析化学会第23年会要旨集, p. B106 (1974).
- 33) P. W. J. M. Baumans: *Anal. Chem.* **44**, 1219 (1972).
- 34) R. R. Wendf and V. A. Fassel: *Anal. Chem.* **37**, 920 (1965).
- 35) L. M. Fraser and J. D. Winefordner: *Anal. Chem.* **43**, 1693 (1971).
- 36) 土器屋由紀子, 山崎素直, 戸田昭三: *化学の領域* **29**, 443 (1975).
- 37) R. F. Coleman: *Anal. Chem.* **46**, 989 A (1974).
- 38) 戸田昭三, 土器屋由紀子, 相沢史郎, 不破敬一郎: 第35回分析化学討論会要旨集, p. B15 (1974).
- 39) 植田憲一, 田村正平: 第36回分析化学討論会要旨集, p. B163 (1975).
- 40) H. J. M. Bowen: *Analyst* **92**, 124 (1967).
- 41) 植田憲一, 八木 健: 第10回応用スペクトロメトリー講演要旨集, p. 15 (1974).
- 42) 長谷川恒夫, 柳沢雅明, 武内次夫: 日本化学会第32春季年会要旨集II, p. 665 (1975).
- 43) 花村茂樹, 森川 隆: 第35回分析化学討論会要旨集, p. B57 (1974).
- 44) 土器屋由紀子, 山本洋司, 戸田昭三, 不破敬一郎: 第10回応用スペクトロメトリー討論会要旨集, p. 21 (1974).
- 45) 重松恒信, 松井正和, 藤野 治: *分析化学* **22**, 1162 (1973).
- 46) 柳沢雅明, 長谷川恒夫, 武内次夫: 第35回分析化学討論会要旨集, p. B31 (1974).
- 47) 無漏田正雄: *化学の領域* **28**, 391 (1974).
- 48) 久保田正明, 石田良平: *分光研究* **24**, 89 (1975).
- 49) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析, 講談社 (1972).
- 50) 大導寺英弘, 岡垣 博: "原子吸光分析の実際" 化学の領域, 増刊100号, 南江堂 (1973).
- 51) R. G. Breene Jr.: *The Shift and Shape of Spectral Lines*, Pergamon Press, Oxford (1961).
- 52) A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge Univ. Press (1961).

- 53) B.V. L'vov: *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, with a preface by A. Walsh, translation by J. H. Dixon, Adam Hilger, London (1970).
- 54) H.C. Wagenaar and L. de Galan: *Spectrochim. Acta* **28B**, 157 (1973).
- 55) H. Landolt and R. Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen*, Vol. II, Table 5, Berlin (1952).
- 56) M.L. Porson: *Appl. Spectrosc.* **20**, 4, 233 (1966).
- 57) E. Lindholm: *Arkiv. Mat. Astr. ach. Fys.* **28B**, 3 (1941), **32**, 17 (1945).
- 58) K. Yasuda: *Anal. Chem.* **38**, 592 (1966).
- 59) 保田和雄: *分析化学* **17**, 289 (1968).
- 60) G.R. Fonda: *Phys. Rev.* **31**, 260 (1928).
- 61) G.F. Kirkbright and O.E. Troccoli: *Spectrochim. Acta* **28B**, 33 (1973).
- 62) B.V. L'vov: *Zavodsk. Lub.* **28**, 931 (1962).
- 63) V.F. Fassel, J.O. Rasmnson and T.G. Cowley: *Spectrochim. Acta* **23B**, 579 (1968).
- 64) D.C. Manning and F. Fernandez: *Atomic Absorption Newsletter* **7**, 24 (1968).
- 65) 土器屋由紀子, 山本洋司, 戸田昭三: *化学の領域* **29**, 556 (1975).