ノ　ー　ト

分光分析における選択性の評価と考察

藤　原　祺多夫，　赤　木　　右

東京大学理学部化学教室　東京都文京区本郷（〒113）

（1980年11月26日受理）

Evaluation and Discussion on 'Selectivity' for Analytical Spectroscopy

Kitao FUJIWARA and Tasuku AKAGI

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113.

(Received November 26, 1980)

1. 緒　　言

今日元素分析法としての分光法は、プラズマ発光法や原子吸光法を中心として極めて重要な地位を占める。特にコンピューターと接続したポリクロメーターの出現から多元素同時分析が可能となり、ルーチン分析法として今後ますます多用されていくものと考えられる。さてこうした分光分析を実際に多元素共存の試料に対して行うに当たって重要な問題点の一つに、共存元素の妨害即ち干渉効果が挙げられる。共存元素の干渉効果に関しては、従来は個々の分析元素について定性的に論じられるに過ぎなかったが、それぞれの分析法ないし分析装置を相互比較する場合には、定量的な評価が必要不可欠となる。

この様な観点から、分光分析法の特性比較を行なうための因子の一つとして、検出限界(感度)、精度と並んで選択性が考慮されなければならないと考えられる。即ち我々は既報において分光分析の干渉を“選択性”(selectivity)として数値化し、いくつかの分光法を実試料分析に適用した場合について具体的に求めた¹⁾。本報では既報の議論を進め、“干渉濃度”の概念を導入することにより、分光分析における干渉効果を選択性としてさらに一般化することを試みた。

2. 理　　論

分光分析における干渉として分光干渉(1次干渉)及び化学・物理干渉(2次干渉)に分けて論ずることにする。1次の干渉である分光干渉は、分析線(i)に対して分析元素(analyte)- i 及び干渉元素(interferent)- j は独立にシグナルを与える。従って分析元素と干渉元素が共存する場合シグナル強度は加成的であり分析元素と干渉元素のそれぞれに由来するシグナルの和となる。一方2次干渉である化学・物理干渉においては、干渉元素(j)は分析線(i)に対し単独では何等シグナルを与えないが、分析元素(i)が与えるシグナルに対して干渉元素の共存がシグナル強度に変化をもたらす^{*}。この事を Fig. 1 に示した。

2.1 分光干渉

分光干渉は干渉元素(interferent)が、迷光、光散乱等によって直接分析線にシグナルを与える場合に生ずるものである。中級以上の分光器を使用した場合、分光干渉は分析元素の与えるシグナルに比して比較的小さく、

* 2種以上の干渉元素($j, k, \dots$)の共存下で分析元素(i)のシグナル強度が変化する場合、干渉の次数は3次以上となるが、ここではこうした干渉は除外する。

I) Spectral interference(first order)

II) Chemical and physical interference (second order)

Fig. 1.

一般的にはバックグラウンドのゆらぎのレベルの強度であることが多い。そこで分析線 (i) に対して検出限界を与える構成元素の量を基本量にとることとした。即ちバックグラウンド*のゆらぎの標準偏差を σ とすると、 $2\sigma^{**}$ の強度のシグナルを与える分析元素 (i) の量を χ_{ii} (分析元素の検出限界)、又干渉元素が 2σ のシグナルを分光干渉によって与える場合にこの干渉元素の量を χ_{ij} とすると、 2σ を単位とするシグナル強度 (x) は

$$x_i = \frac{\xi_i}{\chi_{ii}} \dots\dots\dots \text{分析元素 } (i) \text{ のみの場合}$$

$$x_i = \sum_j \frac{\xi_j}{\chi_{ij}} \dots\dots\dots \text{干渉元素 } (j) \text{ が共存する場合}$$

ここで ξ_i, ξ_j はそれぞれ分析元素及び干渉元素の濃度である。この場合分析元素 (i) に対する干渉元素 (j) の“干渉強度” (I_{ij}^s) を次式の様に定義する。

$$I_{ij}^s \equiv \frac{|\chi_{ii}|}{|\chi_{ij}|} \quad (1-1)$$

(1-1) は分析線 i における元素 i と j の感度比と言い換えることもできる。 I_{ij}^s は個別の試料によらない数値であり、分光法乃至分光分析装置自体の特定の値を示す。

一方実分析に当っては“干渉強度”の小さい元素でも多量に存在する場合には、その干渉が問題となることもある。即ち試料中の元素量が重要となる。そこで“干渉

濃度”として次の量を定義する。

$$J_{ij}^s \equiv \xi_j I_{ij}^s = \frac{\xi_j |\chi_{ii}|}{|\chi_{ij}|} \quad (1-2)$$

J_{ij}^s は実試料における元素 j の分光干渉の大きさを分析元素の濃度に置き換えて示したものである***。従ってシグナルの大きさはこの場合

$$x_i = (\xi_i + J_i^s) / \chi_{ii}$$

であり見かけ上 J_{ij}^s だけ分析元素の濃度が変化したことになる。

干渉元素が二つ以上存在する場合は、干渉強度は独立の和と考えると

$$I_i^s = \sum_{j \neq i} I_{ij}^s \quad (1-3)$$

$$J_i^s = \sum_{j \neq i} J_{ij}^s = \sum_j \xi_j |\chi_{ii}| / |\chi_{ij}| - \xi_i \quad (1-4)$$

この場合もシグナル強度は

$$x_i = (\xi_i + J_i^s) / \chi_{ii}$$

で与えられる。ここで濃度依存の“選択性” (selectivity) を S^s とし分析元素に由来するシグナル強度に対する干渉元素のシグナル強度比として定義する。

$$S_{ij}^s = [\text{分析元素 } (i) \text{ が与えるシグナル } (2\sigma \text{ を単位として})] / [\text{干渉元素 } (j) \text{ が与えるシグナル } (2\sigma \text{ を単位として})] \quad (1-5)$$

又これは次の様に定義しても同様である。

$$S_{ij}^s = [\text{分析元素 } (i) \text{ の濃度}] / [\text{干渉元素 } (j) \text{ が与えるシグナル量に相当する分析元素 } (i) \text{ の濃度}] \quad (1-5)$$

式 (1-5) を (1-1) 及び (1-2) を用いて表すと

$$S_{ij}^s = \xi_i / J_{ij}^s = \xi_i |\chi_{ij}| / \xi_j |\chi_{ii}| \quad (1-6)$$

干渉元素が二つ以上存在する場合には

$$\begin{aligned} S_i^s &= \xi_i / J_i^s = 1 / \left[\sum_{j \neq i} \{ (\xi_j |\chi_{ii}|) / (\xi_i |\chi_{ij}|) \} \right] \\ &= 1 / \left[(|\chi_{ii}| / \xi_i) \sum \xi_j / |\chi_{ij}| - 1 \right] \quad (1-7) \end{aligned}$$

である。

選択性 (S_i^s) はゼロから無限大までの値をとるが、ゼロでは選択性は全くなく、又無限大の場合分析元素のみが測定されることになる。

多元素分析の場合に一般化すると****、“干渉強度マトリックス” ($\tilde{I}^s$) は、

*** 式 (1-2) は検量線が直線であることを仮定して成り立つ。

**** 試料の構成元素の数を n とする。

* プラズマ、フレーム中に何も導入しない時のシグナル。

** 便宜的に 2σ を検出限界にとったが、この大きさは分析者によって適当に決められる。又以下の計算には全く関係しない。

$$\tilde{I}^s = \begin{matrix} \text{分析元素} \\ \downarrow \end{matrix} \begin{matrix} \xrightarrow{\text{干渉元素}} \\ \begin{pmatrix} \chi_{11} & \dots & \chi_{1n} \\ \chi_{11} & \dots & \chi_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_{nn} & \dots & \chi_{nn} \\ \chi_{n1} & \dots & \chi_{nn} \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (1-8)$$

である。このマトリックスは試料元素の濃度によらない分析法乃至分析装置自身の分光干渉の特性を表す量となる。又“干渉濃度マトリックス”は

$$\tilde{J}^s = (\tilde{I}^s - E) \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_n \end{pmatrix} \quad (1-9)$$

と表わすことができる。ここで E は n 次の単位行列である。又この場合の“選択性マトリックス”は、

$$\tilde{S}^s = \begin{pmatrix} \xi_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & \xi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{J_1^s} \\ \vdots \\ \frac{1}{J_n^s} \end{pmatrix} \quad (1-10)$$

である。特に多元素同時分析の場合、分析法全体の選択性マトリックス ($\tilde{S}^s$) は S_i^s の最小の元素によって規定される。従って

$$S_{\min}^s = \min_{i=1 \dots n} S_i^s \quad (1-11)$$

を多元素同時分析における分光干渉の“特性選択性”と定義する*。

又式(1-9)を用いて分光干渉を考慮しないで測定された見かけの濃度 ξ_i^{**} から真の濃度 ξ_i を求めることも、干渉強度マトリックスさえ得られるならば以下の過程から求めることができる。即ち

$$\begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_n \end{pmatrix} = (\tilde{I}^s + E)^{-1} \begin{pmatrix} \xi_1' \\ \vdots \\ \xi_n' \end{pmatrix} \quad (1-12)$$

である。ここで $(\tilde{I}^s + E)^{-1}$ は行列 $\begin{pmatrix} 1 & \dots & \chi_{11} \\ & \ddots & \chi_{1n} \\ & & \ddots \\ \chi_{n1} & \dots & 1 \end{pmatrix}$ の逆行列である。

2.2 化学・物理干渉

化学・物理干渉は前述の分光干渉と異なり、分析元素

* $\min$ は $i=1 \dots n$ のうちの最小値の意味である。

** ξ_i' は分析元素 (i) のみの検量線を用いて、干渉元素が共存する試料を測定した場合に算出される見かけの分析元素の濃度である。

の濃度にも依存する。原子吸光法における dissolution interference (カルシウムに対するリン酸の干渉)、ICP において特定の条件下での測定元素のイオン化干渉や溶液の粘性変化による干渉などは化学・物理干渉としてよく知られる。即ちフレームやプラズマ中における分析元素の原子(乃至イオン)化過程を干渉元素が妨害する場合に生ずる干渉である。化学・物理干渉を起す様な干渉元素 (j) が試料中に存在する場合、分析元素 (i) のシグナル強度は

$$x_i = (\xi_i / \chi_{ii}) (1 + \mu_{ij} \xi_j)^{***}$$

で与えられると仮定する。ここで μ_{ii} はゼロであり、 μ_{ij} は単位量の干渉元素 (j) が単位量の分析元素 (i) に与えるシグナルの変化量を分析元素の濃度変化として表した場合の換算係数である。Fig. 2 に μ_{ij} の求め方を示した。

Fig. 2.

ξ_i : 分析元素濃度, ξ_j : 干渉元素の濃度, χ_{ii} : 分析元素の検出限界, x_i : 分析元素の検出限界を単位とするシグナル強度 (観測されるシグナル強度を検出限界のシグナル強度で割ったもの). μ_{ij} は x_i の ξ_j に対する傾きから求める。

分光干渉の場合と対比させると、干渉強度は

$$I_{ij}^p = |\mu_{ij}| \quad (2-1)$$

又干渉濃度は

$$J_{ij}^p = \mu_{ij} \xi_i \xi_j \quad (2-2)$$

選択性は式(1-5)の第二式の定義に従い

$$S_{ij}^p = \xi_i / |J_{ij}^p| = 1 / (|\mu_{ij}| \cdot \xi_j) \quad (2-3)$$

即ち共存元素 (j) が元素 (i) に対して化学物理干渉を全く与えない場合には $\mu_{ij} = 0$ となり、選択性 S_{ij}^p は無限大となる。

*** ここでは干渉元素による干渉の大きさは、濃度に比例すると仮定した。

干渉元素が2種以上存在する場合、干渉が各元素の和として与えられると仮定すると、シグナル量は

$$x_i = (\xi_i / \chi_{ii}) (1 + \sum_{j \neq i} \mu_{ij} \xi_j)$$

であり、干渉強度、干渉濃度、選択性はそれぞれ

$$I_i^c = \sum_{j \neq i} |\mu_{ij}| \quad (2-4)$$

$$J_i^c = \sum_{j \neq i} \mu_{ij} \xi_i \xi_j \quad (2-5)$$

$$S_i^c = 1 / (\sum_{j \neq i} \mu_{ij} \xi_j) \quad (2-6)$$

と書き表すことができる。又 $\tilde{S}_i^c$ を“選択性マトリックス”として一般的に書き表せば、(1-10)と同様に

$$\tilde{S}^c = \begin{pmatrix} S_1^c \\ \vdots \\ S_n^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \xi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{J_1^c} \\ \vdots \\ \frac{1}{J_n^c} \end{pmatrix} \quad (2-7)$$

となる。

多元素同時分析の場合分析全体の選択性は、選択性の最も低い元素により規定されるので、

$$S_{\min}^c = \min_{i=1 \cdots n} S_i^c \quad (2-8)$$

と置き、 $S_{\min}^c$ を化学・物理干渉における“特性選択性”と定義する。

2.3 全干渉

分光及び化学・物理干渉が同時に存在する場合、全シグナル量はバックグラウンドのゆらぎの 2σ を基準として

$$x_i = \xi_i / \chi_{ii} + \sum_{j \neq i} (\xi_j / \chi_{ij}) + (\xi_i / \chi_{ii}) \sum_{j \neq i} \mu_{ij} \xi_j$$

この場合の干渉濃度は

$$J_i^T = \chi_{ii} \sum_{j \neq i} (\xi_j / \chi_{ij}) + \xi_i \sum_{j \neq i} \mu_{ij} \xi_j \quad (3-1)$$

$$S_i^T = \xi_i / J_i^T \\ = 1 / [(\chi_{ii} / \xi_i) \sum_{j \neq i} (\xi_j / \chi_{ij}) + \sum_{j \neq i} (\mu_{ij} \xi_j)] \quad (3-2)$$

で与えられることになる。

3. 計算結果

前章の理論に基づく計算の1例として文献2)に基づくICP多元素同時発光分析(ICP-ES-SMA)を土壌試料及びNBS標準試料orchard leaves (SRM 1571)に適用した場合の値を表3-1に示した。Table Iは分光干渉(一次干渉)における数値であり、干渉元素としては主成分元素を含む20元素(Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn)を採った。装置・方法に対する属性としての干渉強度 I_i^s は、他の方法と比較して極めて低く、いずれの元素も $10^{-2} \sim 10^{-3}$ のレベルである。一方干渉濃度の多少により選択性は5

Table I. Selectivity for ICP-Emission Spectrometry-Simultaneous Multielement Analyses.

Element	$\chi_{ii}(\mu\text{g/ml})$	I_i^s	Soil			Orchard Leaves		
			$\xi_i(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s	$\xi_i(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s
Al	0.014	2.6×10^{-3}	44600	33	1350	377	54.3	6.94
As	0.039	10.3×10^{-3}	49	317	0.15	14	2.78	5.0
B	0.001	3.2×10^{-3}	—	—	—	33	0.96	34
Ca	0.008	9.6×10^{-3}	12700	4.0	3200	20900	0.355	5890
Cd	0.002	0.2×10^{-3}	20	5.2	3.8	0.11	0.065	1.7
Cr	0.004	1.1×10^{-3}	42	23	1.8	2.3	0.92	2.5
Cu	0.003	17.6×10^{-3}	89	0.25	356	12	0	∞
Fe	0.004	4.4×10^{-3}	22400	2.2	10200	300	0.400	750
Mg	0.031	1.6×10^{-3}	61900	12	520	6200	0.250	25000
Mn	0.0006	0	508	0	∞	91	0	∞
P	0.17	11.4×10^{-3}	1530	1.0	1500	2100	0.137	15000
Sb	0.050	28.3×10^{-3}	34	90	0.38	—	—	—
Se	0.052	2.1×10^{-3}	0.2	72	0.003	0.08	0.654	0.12
Sn	0.029	0.8×10^{-3}	24	23	1.0	—	—	—
Sr	0.0001	0	300	0	∞	37	0	∞
Ti	0.002	0	2190	0	∞	10	0	∞
Zn	0.003	7.2×10^{-3}	2450	2.5	1000	25	0.0585	430

Table II. Selectivity for Colorimetry with Heteropolymolybdate⁴⁾.

Element	$\chi_{ii}(\mu\text{g/ml})$	I_i^s	Soil			Orchard Leaves		
			$\xi_i(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s	$\xi_i^s(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s
As	0.0020	4.7	49	3.7×10^5	1.3×10^{-4}	14	6090	2.30×10^{-3}
Si	0.0019	4.3	330000	4.2×10^3	78.6	—	5680	—
P	0.0007	0.95	1530	1.2×10^5	0.013	2100	4.9	429
Ge	0.0030	7.4	1	5.3×10^5	1.9×10^{-6}	—	9050	—

Table III. Selectivity for Chemiluminescence Spectrometry with Non-Dispersive Detection System⁵⁾.

Element	$\chi_{ii}(\mu\text{g/ml})$	I_i^s	Soil			Orchard Leaves		
			$\xi_i(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s	$\xi_i^s(\mu\text{g/g})$	$J_i^s(\mu\text{g/g})$	S_i^s
As	0.01×10^{-3}	0.0175	49	0.147	96	14	9.28×10^{-5}	1.5×10^5
Sb	0.84×10^{-3}	84.5	34	4120	8.3×10^{-3}	—	1180	—
Se	8.6×10^{-3}	840	0.2	42600	4.7×10^{-6}	0.08	12040	6.6×10^{-6}
Sn	2.25×10^{-3}	228	24	11100	2.2×10^{-3}	—	3150	—

The analytes were converted to hydrides with sodium borohydride, and the chemiluminescence due to the reaction between these hydrides and ozone was detected.

Table IV. Summarized Selectivity for Several Analytical Methods

As				Ca			
Method	$\chi_{ii}(\mu\text{g/ml})$	S_i^s		Method	$\chi_{ii}(\mu\text{g/ml})$	S_i^s	
		Soil	O.L. ^{a)}			Soil	O.L. ^{a)}
ICP ²⁾	0.20	0.15	5.0	ICP ²⁾	0.005	3.20×10^3	5.89×10^3
ICP ³⁾	0.39	0.062	2.0	ICP ³⁾	0.008	1.27×10^4	1.17×10^4
Colorimetry ⁴⁾	2.0	1.3×10^{-4}	1.6×10^{-3}	Flame-AAS ¹⁾	0.02	∞	∞
Chemi-luminescence ⁵⁾	0.01×10^{-3}	96	1.5×10^5	Ion-Selective ⁶⁾ -Electrode	0.05	4.59	0.10

a) O.L.: Orchard Leaves

以下の極めて低いものから 100 以上の高いものまで、測定元素により様々な違いがある。こうした各元素の干渉強度の大きさ、干渉濃度や選択性の傾向は、文献 3) に基づく計算でもほぼ似ており、ICP-ES-SMA における一般的な値であると考えられる。なお Table I における特性選択性 $S_{\min}^s$ はセレンの 0.003 (土壌), 0.12 (orchard leaves) である。

Table II はヘテロポリモリブデン酸の黄色の発色を利用するヒ素、リン、ケイ素、ゲルマニウムの比色法⁴⁾での選択特性(干渉強度、干渉濃度、選択性)を示したものである。ヒ素、ケイ素、リン、ゲルマニウムの発色における干渉強度に大きな差が無いので、選択性は主に試料濃度に依存し、従って土壌分析においてケイ素が高い選択性を示すことになる。一方 orchard leaves の様な

植物体試料ではいずれの元素の選択性も低い。

Table III は非分散システムを用いる還元酸化-化学発光法によるヒ素、アンチモン、スズ、セレンの定量法⁵⁾における選択特性を示した。このシステムにおいては化学発光はこれ等4元素が共存する場合同時に測定される。しかし他の元素に較べてヒ素が極めて高感度なために、結果として土壌、orchard leaves いずれの場合にもヒ素の選択性が優れている。なお表3-3で記載されている4元素以外は化学発光を与えず、従って分光干渉を起さない。

土壌及び orchard leaves 中のヒ素、カルシウム分析にいくつかの方法を適用した場合の一次干渉における選択性を Table IV にまとめた。カルシウム分析における電極の選択性は、イオン選択性電極の選択係数から算出したものである。

二次干渉(化学・物理干渉)はここではデータ不足のため具体的な数値の算出を行わなかった。しかしフレームを用いる原子吸光法の場合、一般に二次の選択性の方が1桁以上悪いと考えられる¹⁾。又一般の化学干渉やイオン化干渉が少いと言われている ICP 発光法では分光(一次)干渉に比して二次干渉の選択性はほとんど無視できると思われる。

4. 結 言

前章で述べた様に分光分析において従来干渉という言葉で定性的に取り扱われてきた現象を、選択性として具体的に数値化できることを示した。この場合イオン選択性電極やガスクロマトグラフィー等で用いられる選択係数に相当するものは干渉強度(I_{ij})であり、式(1-8)で示す様に全ての元素についての I_{ij} を求めた干渉マトリックスが得られるならば、多くの分析試料について選択性(S)を与えることができる。選択性の概念は既に前報でも述べたが¹⁾、検量線の傾きから算出する前報のやり方に比較して、干渉強度、干渉濃度の概念を導入した本報の方法はより一般的であり、多くの分光法に適用できただけでなく、イオン選択性電極等分光法以外の分析法との相互比較も可能である。

さて Table I~IV に算出した選択性(S)は「試料バ

Fig. 3.

ックグラウンドに対して分析元素に由来するシグナルの分離性」の程度を示すものである。従って Fig. 3 の過程を経て、分光法を用いて実試料の分析を行う場合、試料マトリックスからの分析元素の分離・抽出がどこまで必要かを示す目安として選択性の算出は重要である。ここで次式を定義する。

$$\text{選択性}(S) > \frac{1}{[\text{分析法に許容される相対的精度}]} \quad (3-1)$$

即ち排水中の水銀・カドミウムの測定、海水中の重金属濃度、あるいは成層圏のオゾン量といった、1%程度の真値からのずれが問題となるような系では、分析法として許容される相対的精度は0.01であり、従って必要とされる選択性は100以上でなければならないことになる。又分析法として許容される精度が50%程度で良い様な半定量分析では、選択性も2以上であればよいことになる。従って採用した分析法が式(3-1)の条件を満たさないならば、Fig. 3 のⅢの過程、即ち測定前の処理として、分析元素の必要なだけの試料マトリックスからの分離・抽出が不可欠となる。

勿論前章で算出した選択性は、用いる分光器のスリット幅、光源の状態、フレーム等の試料導入媒体の条件などで変化することは明白である。しかし多くの場合分析元素の感度が最大となる実験条件が、一般のルーチン分析に際して採用されており、この条件で選択性が算出されるならば、この値は十分一般的であると考えられる。

本研究に当り御指導を頂いた東京大学不破敬一郎教授原口紘丞助教授に謝意を表す。又本稿は東京大学海洋研究所白鳳丸によるKH 80-2次航海中に練られたものであり、この航海の指揮者東京大学堀部純男教授に感謝する次第である。

文 献

- 1) K. Fujiwara, J. A. McHard, S. J. Foulk, S. Bayer, and J. D. Winefordner: Can. J. Spectrosc., **25**, 18 (1980).
- 2) N. R. McQuaker, P. D. Kluckner, and G. N. Chang: Anal. Chem., **51**, 888 (1979).
- 3) 古田直紀, 不破敬一郎: ICP 発光分析(不破敬一郎, 原口紘丞編, 南江堂, 東京, 1980) p. 206.
- 4) E. B. Sandell, and H. Onishi: Photometric Determination of Traces of Metals, General Aspects (John Wiley, New York, 1978) p. 249.
- 5) K. Fujiwara, Y. Watanabe, K. Fuwa: unpublished data
- 6) G. J. ムーディ, J. D. R. トーマス: イオン選択性電極(宗森信, 日色和夫訳, 共立, 東京, 1977) p. 27.