吸収管法によるケイ酸塩中のコバルト、ニッケル、鉛 および銅の原子吸光分析

名倉 正人， 飯田 忠三*

炎全体をバイコール管に収めた、いわゆる“吸収管法”とピロリジンジチオカルバミン酸錯体 (M-PDC) をメチルイソブチルケトン (MIBK) で抽出する方法とを併用してケイ酸塩中のコバルト、ニッケル、鉛および銅の定量を試みた。

使用分析線はそれぞれ Co 2425 Å, Ni 2320 Å, Pb 2170 Å および Cu 3248 Å である。

ガス圧、抽出率に及ぼす pH の影響および共存元素の影響などにつき、各元素に共通な最適条件を決定した。

試料は硝酸とフッ化水素酸で分解し、8N 塩酸溶液にしてイソプロピルエーテルで鉄を除いたのち、pH~4 で M-PDC 錯体を MIBK で抽出し測定した。

数種の NBS (National Bureau of Standards) 標準試料または岩石試料による正確度および回収率は満足すべきものであり、実際試料についての分析値は他の方法による値とよく一致した。

1 緒 言

原子吸光分析法の感度増大については種々のくふうがなされてきた¹⁾²⁾。通常、吸光部として用いられているスロットバーナーの代わりにバイコール管などの耐火性の吸収管を使用した方法³⁾もその一つであり、すでに著者の1人は種々の元素について、従来の方法に比べ著しく感度が増大することを報告した⁴⁾。この方法は天然水および植物⁵⁾、生体試料^{6)~8)}および硫化鉱物⁹⁾中の微量金属の分析に用いられているが、一般のケイ酸塩岩石の分析には適用されていないようである。

さて一般に原子吸光分析に溶媒抽出を併用すると感度の増大や共存元素の干渉が防止できる。特にピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) は金属に対して広い適用性を持つ¹⁰⁾¹¹⁾ので、メチルイソブチルケトン (MIBK) との併用により種々の金属の同時定量が可能である。また広い pH 範囲、特に酸性領域で抽出できるため、アルミニウムや鉄などを多量に含むケイ酸塩試料では水酸化物生成による共沈を避けることができるなど、多くの利点がある。

本報告は吸収管を用いた原子吸光分析法 (以下単に“吸収管法”と略記) と APDC-MIBK 抽出を併用して、岩石成因論などにおいて重要なケイ酸塩岩石中のコバルト、ニッケル、鉛および銅の定量法について検討し

た結果を述べたものである。

2 実 験

2.1 装 置

日立分光光度計 139 型および QPD53 型記録計、光源としては日立製中空陰極ランプ HLA-2 および 3 型を用いた。また吸光部には通常のスロットバーナーの代わりにベックマンバーナー (4020) からの水素-空気炎をバイコール管 (長さ 40cm, 内径 0.9cm) に収めて、他端から強制排気したいわゆる“吸収管法”を用いた。これらの略図を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus with absorption tube

1: Hollow cathode lamp; 2: Condenser lens; 3: Exhaust; 4: Controller of exhaust; 5: Vycor tube; 6: Stainless-steel pipe; 7: Beckman burner; 8: Sample solution; 9: Monochromator and detector; 10: Recorder

* 名古屋大学理学部化学教室：名古屋市中千種区不老町

2.2 試薬

標準溶液は、ニッケルおよび鉛についてはジョンソン-マッセイ社の分光分析用金属酸化物(NiO 99.999%, PbO 99.995%), 銅についてはキシダ化学 K.K. の高純度金属銅 (99.999%), またコバルトについては半井化学薬品 K.K. の金属コバルト (99%) をそれぞれ少量の塩酸と硝酸で溶解, 蒸発乾固して過剰の酸を除いたのち, 蒸留水に溶解して一定体積とした原液 (それぞれ約 1,000 ppm) を適宜蒸留水で希釈して調製した. そのほか用いた試薬はすべて特級品で, 特に塩酸および硝酸については, 特級品を再蒸留した高純度特級試薬を用いた.

2.3 実験条件の検討

MIBK 相に抽出されるコバルト, ニッケル, 鉛および銅について同時定量が可能な条件を検討した.

2.3.1 ガス圧 各元素によって最高感度を与えるガス圧は多少異なるが, 測定時のメーターの指針の安定性(炎の安定性)および再現性を考慮して水素圧 0.08 kg/cm², 空気圧 1.8 kg/cm² とした. この場合の試料導入量 (sample flow rate) は約 2.8 ml/min であった. なおガス圧と同様に排気量も感度, バックグラウンドおよび炎の安定性に大きな効果を及ぼす.

2.3.2 吸収管の長さおよび “memory effect”

元素によっては管を長くかつ細くするほど感度の増大が見られるものもあるが, 本実験では長さ 40cm, 内径 0.9cm のバイコール管を用いた. また各元素により多少の差はあるが吸収管ではいわゆる “memory effect”^{5,9)}, すなわち高濃度 (本実験においては約 1 ppm 以上) の溶液の噴霧を停止したのちも管内に付着残留した元素によって 5~10% 程度の見かけの吸光が引き続き観測された. しかしほとんどの場合, このような現象は MIBK のみを噴霧, 燃焼させていると 1 分以内に消滅した.

2.3.3 分析線と感度 各元素について用いた分析線および感度 (1% 吸収を与える濃度) は, それぞれコバルト 2425 Å, 0.01 ppm; ニッケル 2320 Å, 0.01 ppm; 鉛 2170 Å, 0.008 ppm; 銅 3248 Å, 0.006 ppm であった. コバルトの分析線はほかに 2407, 2521 Å があるが, 感度と直線性を考慮して 2425 Å を用いた¹²⁾. また, 鉛は普通 2833 Å が用いられるが, 2170 Å のほうが高感度 (水溶液で約 2 倍) であったので, 後者を用いた¹³⁾.

水溶液では吸収管によるコバルトおよびニッケルの感度はそれぞれ 0.034 ppm および 0.024 ppm であり, スロットバーナーでは 0.53 ppm および 0.33 ppm であった. しかし, MIBK 溶液の場合は, 吸収管法ではそれぞれ 0.01 ppm および 0.01 ppm であり, スロットバーナーによる方法では 0.07 ppm および 0.06 ppm

であって, MIBK 溶液のほうが水溶液よりも両法の感度の差が小さい. これはいわゆる溶媒効果による感度の増大が吸収管法では小さいことを示しているものと思われる.

2.3.4 標準溶液 2.2 で述べたように各原液を蒸留水で希釈し, それぞれコバルト-ニッケルおよび鉛-銅の混合標準溶液をつくり, これらを APDC-MIBK で抽出して検量線の作成に供した. 検量線の濃度範囲 (0.1~0.9 ppm) では, 4 元素相互の影響はなかったので, 4 元素混合標準溶液を用いることもできる.

2.3.5 抽出率と pH コバルトおよびニッケルについては抽出前の pH に関係なく, 抽出率はほぼ一定であった. 鉛および銅についてはそれぞれ pH 4~5.5 および pH 2~5.5 で, 抽出率はほぼ一定となった (Fig. 2). したがって, これら 4 元素を同時に抽出するためには pH 4~5 にする必要がある. なおケイ酸試料を分解したのち, 蒸発乾固して残っている酸を除いて調製した水溶液の pH はほぼ 4 になる. したがって, 実際の抽出にあたっては特に緩衝液は用いなかった. また試料によっては抽出前の水溶液中に白色や黒色の沈殿を生ずるものもあるが, これらも一様に懸濁した状態で抽出してさしつかえない. さらに本法により測定した濃度範囲では, 各元素とも 1 回の抽出操作でほぼ完全に抽出されることがわかった.

Fig. 2 Effect of pH on the extraction of Pb (0.5 ppm) and Cu (0.5 ppm)

—O— Pb; —x— Cu; --- Isoelectric point of APDC

2.3.6 共存元素の影響 MIBK 相に APDC 錯体として抽出される諸元素のうち, 同程度の共存量のコバルト, ニッケル, 鉛, 銅, スズおよびバナジウム, さらに超塩基性岩に多量に含まれるクロム, マンガンについて, それぞれの混合水溶液 (実際のケイ酸塩中と同じ割

合になるよう調製)をつくり抽出, 定量してこれら相互の干渉作用の有無を調べた. その結果, 一般のケイ酸塩岩石(超塩基性岩を除いた酸性岩から塩基性岩まで)に含有される程度の共存量では, 干渉作用はほとんど認められなかった. しかし Fig. 3, 4 および 5 に示すように, ニッケルに対して 10 倍 (ppm 単位で) 以上の銅が, また銅に対して 2 倍以上のスズ, あるいは 6 倍以上のニッケルが共存すると, 干渉作用(見かけの吸光度の増減)を起こすことがわかった. この際, MIBK の量を増加させると見かけの吸光度が増大する (Fig. 3). また, 各元素の水溶液(単液)をはじめに混合しないで別別に抽出したのち, それぞれの MIBK 相を混合するとこれらの干渉作用はほとんど見られなくなる. このことから, この干渉は炎中での化学的, 物理的干渉作用ではなく, 抽出時に他の元素の錯体により MIBK 相が飽和状態になり, 定量目的元素の抽出が妨害されることにより起こるものと思われる. また鉛に対して 70 倍のマンガ, あるいは 200 倍のクロムが共存すると鉛の見かけの吸光度がやや増加した (Table I).

2.3.7 MIBK 中での錯体の濃度の時間変化 錯体として MIBK 中に存在するニッケルの見かけの濃度と, その抽出後の経過時間との関係を Fig. 6 に示す. Fig. 6

Table I Effects of Cr and Mn on the absorption of Ni

	Absorbance Mean $\pm$ S. D.†
Pb 0.5 ppm	0.166 $\pm$ 0.002
" + Cr 100 ppm	0.193 $\pm$ 0.015
" + Mn 35 ppm	0.189 $\pm$ 0.007

† S. D. : Standard deviation

Fig. 3 Effect of the Cu concentration and the volume of MIBK on the extraction of Ni (2 ppm)

—x— MIBK 20 ml; —o— MIBK 10 ml

Fig. 4 Effect of the Sn concentration on the absorption of Cu (0.5 ppm)

Fig. 5 Effect of the Ni concentration on the absorption of Cu (0.5 ppm)

からわかるように, 12 時間後には初濃度の小さいものほど急速に見かけの濃度は減少する.

1, 2, 3, 4 および 5 ppm のニッケルを含む標準水溶液を抽出処理して得られた MIBK 相をそれぞれ 20 ml のメスフラスコに 120 時間貯蔵したのち液を出し, 使用したフラスコを MIBK, エタノールおよび水でじゅうぶんに洗う. 次にこれらのフラスコを 1:1 の塩酸で洗浄し, その洗液中のニッケルを調べたところ, フラスコ 1 本あたり平均 6 μ g のニッケルが検出された.

このことから Fig. 6 における見かけの濃度の減少は次のように考えられる. ニッケルの APDC 錯体が MIBK 中に含まれている少量の水により加水分解¹⁴⁾をうけた形で, または錯体そのままの形でフラスコ内面に吸着されるため, MIBK 中に見かけの濃度が減少する.

コバルトについては, 約 3 日間は濃度変化は認められなかったが, 10 日後には見かけの濃度が半減した.

鉛, 銅については, 抽出後 32 時間までは濃度変化は認められなかった. 以上の結果から 4 元素を同時に定量

Fig. 6 Variation of the absorbance after extraction

—△— Ni : 5 ppm; —×— Ni : 3 ppm;
—○— Ni : 1 ppm

するため、抽出した試料溶液は抽出後 12 時間以内に測定することにした。

2.3.8 試薬からの汚染 ケイ酸塩の分解および抽出処理に用いる塩酸、硝酸およびフッ化水素酸について、鉛および銅の含有量を調べた結果を Table II に示す。これらの値から試料処理に要する各酸のから試験値を算出して測定値を補正した。分解する試料の量によって、用いる酸の量も異なるが、普通の処理法では鉛 0.4~0.6 μg 、銅 0.3~0.4 μg が混入した。コバルト、ニッケルについては調べなかったが、あとに述べる正確度、回収率の結果からみて、無視できる程度の汚染と思われる。また、APDC および用いた蒸留水からの汚染は認められなかった。

Table II Pb and Cu contents in acids used

	Pb ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
HCl	0.007 $\pm$ 0.001	0.005 $\pm$ 0
HNO ₃	0.013 $\pm$ 0.001	0.007 $\pm$ 0
HF	0.012 $\pm$ 0.001	not detected

2.4 試料処理および抽出操作

以上の実験条件の検討の結果から、実際の試料処理および抽出操作を次のように決定した。

105~110°C で約 1 時間乾燥した粉末試料 0.5 g を白金するつぼにはかりとり、硝酸 (1:1) 6 ml とフッ化水素酸 (46%) 5 ml を加えてよくかき混ぜ、赤外線ランプ下で蒸発乾固する。この操作を 2~3 回くりかえしたのち、さらに硝酸 6 ml を加え、蒸発乾固し、残っているフッ化水素酸を追い出す。次に水を加えて内容物をビ

ーカーに洗い出し、塩酸 5 ml を加えて溶解し、乾固直前まで蒸発濃縮する。次に 8N 塩酸 20 ml を加えて液を分液漏斗に移し、イソプロピルエーテル 20 ml を加えて振り、鉄が抽出されて黄色になったエーテル相を除く。さらにエーテル 20 ml を加えて振とうする。これをエーテル相が黄色に着色しなくなるまでくりかえす (2~5 回)。鉄を除いた水相をビーカーに移して蒸発乾固し、過剰の塩酸を除く。乾固したものを蒸留水 20 ml に溶解して分液漏斗に移し、0.3% APDC 水溶液 10 ml、MIBK 10~20 ml を加えて 10 分間振とうし、しばらく放置して二相の分離を完全にしたのち、MIBK 相を定量に供する。なお、定量目的元素の含有量が少ない試料については、試料 1 g を処理し、分解に用いる各種の酸も 2 倍量にした。

3 結果および考察

3.1 検量線とその再現性

各元素の検量線を Fig. 7 および 8 に示した。各元素とも 0.1~0.9 ppm の範囲で定量が可能であった。また、これらの検量線のくりかえし精度は、0.1 ppm での 7% から、0.9 ppm での 3% の範囲内であった。

3.2 正確度

米国 NBS (National Bureau of Standards) の標準試料を用いて、各元素を定量した結果を Table III に示した。これらの値は 6 回の測定の平均値である。

NBS 153A (コバルト鋼) を用いて測定したニッケルおよび銅の正確度はやや低いが、これは多量のコバルト

Fig. 7 Calibration curves for Co and Ni

—○— Co 2425 Å; —×— Ni 2320 Å

Fig. 8 Calibration curves for Cu and Pb
—○— Cu 3248 Å; —×— Pb 2170 Å

の共存のためであろう。なお、ここで用いた合金および鉄鋼試料については、少量の塩酸と硝酸で溶解したのち、2・4 で述べた試料処理のうち鉄の抽出の段階からの操作を行なった。また、鉛については pH 3 以下で抽出率が急増するので (Fig. 2), 特に pH の調節に留意する必要がある。

Table III に示すように、NBS 153A のニッケルおよび銅を除いて、すべての試料につき各元素とも正確度は 97~105% の範囲内であった。

Table III Accuracy of the method

Sample†	Mean±S. D.†† (%)	R. S. D.††† (%)	Certified value (%)	Accuracy†††† (%)
Co NBS 153A	8.20 ±0.20	2	8.47	97
Ni { NBS 153A	0.154±0.003	2	0.168	92
{ NBS 157A	11.7 ±0.3	3	11.8	99
Pb { NBS No. 79	0.24±0.01	4	0.23	105
{ NBS No. 89	16.1 ±0.1	4	16.2	99
Cu { NBS 153A	0.087±0.004	4	0.094	93
{ NBS 52C	88.2 ±3.1	4	89.3	99

† NBS 153A : Co-Mo-W steel, NBS No. 79 : Fluorspar, NBS 157A : Cu-Ni-Zn alloy, NBS No. 89 : Pb-Ba glass, NBS 52C : Cast bronze; †† S. D. : Standard deviation; ††† R. S. D. : Relative standard deviation (S. D./Mean)×100; †††† Accuracy : (Mean/certified value)×100

3.3 回収率

米国地質調査所 (U. S. Geological Survey) の岩石標準試料を用い、各元素について回収率を求めた結果を Table IV に示した。これらの値は 6 回の測定の平均値である。

試料を二つのるつぽにそれぞれはかりとり、一方はそのまま、他方には一定量の各元素の標準溶液を加えて、2・4 で述べたように処理して測定した結果である。回収率は W-1 における鉛の 91% から、G-1 における鉛の 107% までの範囲内であった。

この結果から、本法による一般のケイ酸塩岩石中のニッケル、コバルト、鉛および銅の定量に対する共存物質の影響は小さいと考えられる。ただし、2・3・6 で述べたように、ある特定の元素のみが多量に含まれる試料ではその影響が顕著に現われるものと思われる。

Table IV Recovery of the method

	Sample†	Mean±S. D. (ppm)	R. S. D. (%)	Recovery (%)
Co	AGV-1	0.46±0.03	7	
	" +2.5 ppm	2.75±0.09	3	93
	PCC-1	2.15±0.10	5	
	" +1.0 ppm	3.07±0.07	2	98
Ni	AGV-1	0.37±0.03	8	
	" +2.5 ppm	2.77±0.04	1	97
	PCC-1	2.48±0.07	3	
	" +1.0 ppm	3.45±0.10	3	99
Pb	W-1	0.22±0.02	9	
	" +0.24 ppm	0.42±0.01	2	91
	G-1	0.26±0.01	4	
	" +0.20 ppm	0.49±0.02	4	107
Cu	W-1	0.68±0.02	3	
	" +0.20 ppm	0.88±0.01	1	100
	G-2	0.23±0.01	4	
	" +0.40 ppm	0.63±0.01	2	100

† AGV-1 : Andesite, G-1, G-2 : Granite, PCC-1 : Peridotite, W-1 : Diabase

3.4 実際試料の分析例

米国地質調査所および日本の地質調査所の岩石標準試料についての分析結果と、他の方法による結果とを比較のため Table V に示す。Table V において、他の方法による値のうち、W-1 (輝緑岩) および G-1 (花こう岩) についての値は、Fleischer による 1962 年から 1965 年までの種々の定量法による測定結果の平均値¹⁵⁾であり、その他の試料についての値は、主として発光分光分析による結果¹⁶⁾である。JG-1 は日本の地質調査所で調製した花こうせん緑岩試料であるが、まだ分析値についての報告はない。DTS-1, PCC-1 についての銅の値は他の方法による値に比べてかなり低い値であるが、これは 2・3・6 で述べたように、多量 (約 2,100 ppm 以上) のニッケルの共存によるものと思われる。

本法によって、酸性岩から塩基性岩までほとんどのケイ酸塩岩石中の 4 元素の定量が可能であるが、2・3・6 で述べたように、ニッケル、銅相互の干渉が大であるため、原試料中にニッケルに対して 200 倍以上の銅が、また銅に対して 6 倍以上のニッケルが含有されている場合

は別に考慮する必要がある。しかし、一般のケイ酸塩試料ではこのようにニッケル、銅のみが多量に含有されることは少ない。また銅に対するスズの影響も同様の理由で考慮する必要はない。

Table V Results of analyses

	Sample†	Present method	Other methods††
Co	AGV-1	16 ppm	10~18 ppm
	BCR-1	36	26~40
	GSP-1	8.3	6~8, <10
	DTS-1	123	85~130
	PCC-1	104	66~120
	W-1	48	50†††
	G-1	2.1	2.4†††
	G-2	4.1	3~6, <10
	JG-1	4.2	
Ni	AGV-1	15.7	14.1
	BCR-1	9.6	13.7
	GSP-1	7.6	7.7
	DTS-1	2,310	2,110
	PCC-1	2,390	2,140
	W-1	80	78†††
	G-1	1	1~2†††
	G-2	2	2~3, <7
	JG-1	6.1	
Pb	AGV-1	26	20~60
	BCR-1	13	<20, 30~40
	GSP-1	41	50~90
	DTS-1	13	<20
	PCC-1	13	<20
	W-1	10	8†††
	G-1	45	49†††
	G-2	35	20~50
	JG-1	24	
Cu	AGV-1	59	69.1
	BCR-1	16	26.6
	GSP-1	31	34~60
	DTS-1	2	6.4
	PCC-1	3	9.9
	W-1	115	110†††
	G-1	13	13†††
	G-2	10	10.9
	JG-1	3	

† BCR-1 : Basalt, GSP-1 : Granodiorite, DTS-1 : Dunite, JG-1 : Granodiorite; †† Values reported by Flanagan¹⁶⁾; ††† Values reported by Fleischer¹⁵⁾

4 結 言

ケイ酸塩試料 0.5 g をフッ化水素酸と硝酸で分解し、8N 塩酸溶液にして、イソプロピルエーテルで鉄を抽出除去し、蒸発乾固して過剰の塩酸を除いたのち、必要ならばアンモニア水で pH を 4~5 に合わせて APDC-MIBK 抽出を行ない定量する。以上の操作で一般のケイ酸塩中の 1 ppm 程度以上のコバルト、ニッケル、鉛および銅を定量することができた。また本法は生体試料中のこれらの元素の定量にも応用できるものと思われる。

終わりに臨み、本研究に対して種々ご助言をいただいた山崎一雄教授に深謝の意を表する。

(昭和 43 年 4 月 4 日, 日本化学会第 21 年会で発表)

文 献

- 1) J. E. Allan : *Spectrochim. Acta*, **17**, 467 (1961).

- 2) 池田重良, 厚谷郁夫 : 本誌, **13**, 1147 (1964).
- 3) K. Fuwa, B. L. Vallee : *Anal. Chem.*, **35**, 942 (1963).
- 4) 飯田忠三, 不破敬一郎 : 日化, **87**, 303 (1966).
- 5) J. Štupar : *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **1966**, 722.
- 6) K. Fuwa, P. Pulido, R. McKay, B. L. Vallee : *Anal. Chem.*, **36**, 2407 (1964).
- 7) W. E. C. Wacker, C. Iida, K. Fuwa : *Nature*, **202**, 659 (1964).
- 8) C. Iida, K. Fuwa, W. E. C. Wacker : *Anal. Biochem.*, **18**, 18 (1967).
- 9) I. Rubeška : *Anal. Chim. Acta*, **40**, 187 (1968).
- 10) 進藤英二, 森藤 守 : 化学の領域, **21**, 206 (1967).
- 11) 長谷川敬彦 : 和光純薬時報, **36**, 3 (1967).
- 12) 日本化学会編 : “実験化学講座”, 続 7 (分析化学の反応と新技術), p. 501 (1966), (丸善).
- 13) 飯田忠三, 田中 保, 山崎一雄 : 本誌, **15**, 1100 (1966).
- 14) R. R. Brooks, B. J. Presley, I. R. Kaplan : *Anal. Chim. Acta*, **38**, 321 (1967).
- 15) M. Fleischer : *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **29**, 1263 (1965).
- 16) F. J. Flanagan : *ibid.*, **31**, 289 (1967).

☆

Atomic absorption spectrophotometric determination of cobalt, nickel, lead and copper in silicates with the absorption tube technique.
Masato NAGURA and Chuzo IIDA (Inorganic Chemistry Laboratory, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

A method for the determination of cobalt, nickel, lead and copper in silicates by atomic absorption spectrophotometry is described. The absorption tube technique was used to increase sensitivity.

The sample was decomposed with a mixture of HF and HNO₃. After having been converted to the chlorides by HCl, iron in the sample solution was removed by shaking with isopropyl ether. The pH was adjusted to about 4, and the APDC(ammonium pyrrolidine dithiocarbamate)-MIBK(methyl isobutyl ketone) extraction was applied to the solution. The MIBK solution was sprayed into the absorption tube by a mixture of hydrogen and air, and the absorbance was determined.

The spectrum lines employed were: Co 2425 Å, Ni 2320 Å, Pb 2170 Å and Cu 3248 Å.

Experimental conditions including hollow cathode lamp current, gas pressure, pH of the sample solution etc. were so selected that these were optimal for the determination of all the four elements. In the presence of copper as much as ten times of nickel, the absorbance of nickel was decreased, and in the presence of more than five times of nickel and equal amount of tin, the absorbance of copper was decreased as well.

The accuracy and recovery of this method determined by the use of the NBS standards and the standard rock samples were satisfactory for practical purposes.

The results obtained for various rock samples agreed well with those by other methods including the emission spectrographic method.

(Received June 14, 1968)