グロー放電質量分析法によるチタン合金分析

伊藤 真二 広瀬 文雄
長谷川 信一 長谷川 良佑

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 10 (1993), pp. 1186-1191

Analysis of Titanium Alloys by Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji Itoh, Fumio Hirose,
Shin'ichi Hasegawa and Ryosuke Hasegawa

National Research Institute for Metals, Tokyo

Using a VG 9000 glow discharge mass spectrometer, analysis of titanium alloys has been studied. Concentrations of not only trace impurity elements (Si, Ni, Cu and W) but also alloying elements (Al, V, Fe, Zr, Mo, and Sn) were successfully determined for pin samples. The analytical accuracy obtained was comparable to that of ordinary XRF analysis. The optimum discharge conditions including preliminary sputtering were examined. Observation of spectral interferences clarified that vanadium argide ($^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}$) considerably affects the spectrum of ^{91}Zr . Relative sensitivity factors (RSFs) were determined from the analysis of the standard reference materials: NIST SRM, BS CRMs, IMI CRM and the alloys prepared in our Institute. The average RSF-values obtained for the analytes were Al 3.33, V 1.40, Cr 7.09, Fe 2.94, Zr 1.59, Mo 3.92 and Sn 8.89. Using these RSF-values, the GDMS analytical values were corrected on a personal computer to the values with an accuracy (σ_a) ranging from 0.065 (V) to 0.16 (Al).

(Received April 21, 1993)

Keywords: titanium alloys, glow discharge mass spectrometry, aluminum, vanadium, chromium, iron, zirconium, molybdenum and tin, spectral interference, relative sensitivity factor

I. 緒 言

近年におけるチタン(Ti)合金の開発は目ざましく、種々のチタン合金が各種工業用材料として広範囲な分野で利用されている。一般に合金設計では、使用目的に応じて合金の組成と組織を制御することが重要である。また、合金の機械的性質に影響を与える微量不純物を厳重に管理することが必要である⁽¹⁾。そこで、迅速かつ正確な合金元素の定量法の確立が望まれている。現在、チタン合金の合金元素の定量は主としてXRF法によって行われており⁽²⁾⁽³⁾、微量元素についてはICP発光分析法による9元素の定量⁽⁴⁾、共沈分離-XRF法によるFe, CuおよびNiの定量⁽⁵⁾等が報告されている。

一方、固体試料の高感度直接分析法として、近年グロー放電質量分析法(GDMS)が脚光を浴びているが、チタン合金分析への適用については未だ十分な検討がなされていない。そこで、GDMSによるチタン合金中の合金元素および微量不純物元素の定量について検討した。

GDMSの特徴は、主成分から超微量成分までの定量が原理的に可能なことである。しかしながら、これまでの研究の対象は半導体や高純度金属中の超微量不純物分析が主であり、合金元素分析への応用については鉄鋼⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、ニッケル基合金⁽⁶⁾、ジルコニウム合金⁽⁹⁾についての研究例を見るに過ぎない。

GDMSにより日常分析で正確な定量を行うためには、実測されたイオンビーム強度を濃度に変換するための相対感度係数(RSF)が不可欠である。一般に、RSFはマトリックス元素のイオンビーム強度と分析元素のそれとの比(Ion Beam Ratio: IBR)と、分析元素の濃度との比で定義されているが、その数値の求め方の基準は必ずしも統一されていない。また、高純度CuおよびInを対象にして行われたGDMSの共同実験⁽¹⁰⁾の結果では、RSF値そのものが装置間、とくに使用する放電セルの種類によって異なり、さらに使用する標準試料の違いによっても変動することが報告されている。仮にRSF値の性格がそのようなものであるとすれば、その利用範囲はかなり限定されることになる。

他方、ViethらはRSFの構成要素を理論的に検討し、同じ種類の装置であればその値がマトリックスの種類にはほとんど依存しないことを示唆した⁽¹¹⁾。また、Al, Ti, Fe, Ni, CuおよびPtをそれぞれ主成分元素とするマトリックスについて測定を行い、単一マトリックスについて50元素、複数マトリックスについて28元素のRSF値を提示した。しかしながら、主成分元素がTiの場合のRSF値については、評価に用いられた合金がただ1種類であり、信頼性が十分ではない。本研究では9種類のチタン合金を用いて、合金元素(Al, V, Cr, Fe, Zr, MoおよびSn)ならびに微量不純物元素(Si, Ni, CuおよびW)のIBR値と放電パラメータとの関係を調べ、それらの元素に

対する RSF 値を求めた。更に、新たに決定された RSF 値を用いて実試料の分析を行い、GDMS による定量値と化学分析値とが極めて良く一致することを示した。

II. 実験方法

1. 装置および測定条件

実験には VG MICROTRACE 社製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。GD は定電流モードで操作し、その値は 2 mA とした。放電電圧はガス圧力を変化させることで調整した。放電セル内の圧力は直接測定できない構造であるが、使用した放電条件において、イオン源チャンパー内での圧力はすべての測定ではば $1.5 \sim 1.9 \times 10^{-3}$ Pa であった。放電ガスは超高純度 Ar (99.9995%)、イオン電流の検出にはファラデーカップおよびデイリーフォトマルチプライヤー・イオン計数器を併用し、イオン計数効率を予め測定し、両検出器の感度差を校正した。スキャン回数はすべて 1 回行った。一般にピン状試料の測定では試料形状、寸法などが GD パラメータに大きく関わり、RSF 値の変動をもたらすことが報告されている⁽⁵⁾⁽¹²⁾。本研究ではすべての試料の形状および寸法 ($\phi 2 \text{ mm} \times 18 \text{ mmL}$) が同一になるように精確に金やすり研磨を行った。放電セル (Mega cell) に挿入後、約 30 分の予備放電を行った。GD 定量値はいずれも予備放電終了後、5 回測定の平均値とした。質量分解能 ($M/\Delta M$ 5% valley) は約 4000 に調整した。

2. 試料

Table 1 に各元素の RSF 値を求めるために使用したチタン合金とその化学組成を示す。Table 1 の試料のうち、TX1~TX4 および後述(III.3)のスペクトル干渉測定用 2 元系 Ti-V 合金(4 種)はいずれもプラズマ電子ビーム溶解法により作製したものである。それらの化学組成は、JIS 法⁽¹³⁾および TIS 法⁽¹⁴⁾に準拠し、化学分析により求められた。また、後述(III.5)の実試料の化学分析値で、合金元素を除く微量元素の定量は、Si はふっ化けい素気化分離-モリブドけい酸青吸光光度法、Ni は水酸化インジウム共沈分離-フレイム原子吸光法⁽⁵⁾、Cu は水酸化インジウム共沈分離-フレイム原子吸光法⁽⁵⁾およびジエチル

ジチオカルバミン酸吸光光度法⁽¹⁵⁾、W はジチオール吸光光度法⁽¹⁵⁾により行った。

III. 実験結果および考察

1. 試料サイズの影響

試料(TX2)を用いて、マトリックスイオンビーム強度に及ぼす試料のサイズ、とくに長さの影響を検討した。すなわち、試料の直径は 2 mm と一定にし、試料の長さを 16, 18, 20 および 22 mm の 4 水準にした試料を作製し、マトリックスイオンビーム強度と放電電圧の関係を調べた。結果を Fig. 1 に示す。長さ 18 mm の試料では先端部分約 5 mm、長さ 22 mm の試料では約 9 mm がそれぞれグロー放電に曝される。ピン試料が長くなれば、放電面積は増大するが、ピン試料の先端とイオン

Fig. 1 Effect of sample pin length on ion beam intensity of matrix element.

Table 1 Chemical composition of the titanium alloys used as analytical standards.

Sample	Composition (mass%)							
	Al	V	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn	Others
NIST SRM 646	—	—	3.43	2.14	—	1.11	—	
IMI CRM 829	5.56	—	—	0.013	3.07	0.26	3.54	Si; 0.25
BS T5	6.22	4.10	—	0.18	0.005	0.006	0.060	Si; 0.02, W; <0.003, Cu; 0.016, Ni; 0.008
BS T13	3.7	0.11	3.59	2.21	—	1.23	0.020	Si; 0.03, W; 0.38, Cu; 0.021, Ni; 0.018
BS T26	0.002	0.020	0.037	0.055	0.005	0.028	0.025	Si; 0.01, W; 0.57, Cu; 0.037, Ni; 0.002
TX1*	3.05	5.33	3.63	2.19	3.21	8.09	3.08	W; 0.004
TX2*	4.56	8.15	4.64	—	4.53	3.95	—	
TX3*	6.55	4.41	—	0.30	—	—	—	
TX4*	3.47	4.11	2.66	1.98	4.02	4.03	—	

* Prepared by plasma electron beam melting in our Institute.

出口スリットとの距離は短くなり、イオンの生成領域あるいは質量分析計へのイオン流出量に影響を生じるであろう。本実験では、長さ 18 mm の試料を用いた場合に安定した、高いイオンビーム強度が得られた。そこで、以下の測定では試料の長さをすべて 18 mm とした。なお、直径の影響については試料ホルダーの種類の制約から直径の選択の自由度は少なく、本実験では日常分析で使用している $\phi 2$ mm の試料を用いた。

2. 予備放電

次に、試料の表面汚染の除去を目的とした予備放電の条件について検討した。試料には、金やすり研磨で所定の寸法にした高純度 Ti をそのまま用いた。研磨以外の特別な処理を行わな

い場合を仮定して、工具からの汚染が予想される Fe を対象とした。予備放電を 2 mA-1 kV で 30 min 間行った後、放電条件を後述(III.3)の最適放電パラメータに調整し、Fe について IBR 値の時間変化を測定した。Fig. 2 にその結果を示した。図中(○)で示した Fe の IBR 値は 20~30 min までは直線的に減少し、約 30~90 min の範囲ではほぼ一定となった。一方、予備放電の条件を 4 mA-1 kV, 30 min 間にして、同様な測定を行った場合、図中(●)で示した Fe の IBR 値は予備放電の終了時において既に定常値に達しており、高出力で放電することにより予備放電時間が短縮された。これらの検討結果から、以下の測定では予備放電の条件を 4 mA-1 kV, 30 min 間とした。

3. 放電パラメータの検討

試料 TX2 を用いて、放電電圧(500~950 V)とマトリックスイオンビーム強度の関係ならびに各元素(Al, V, Cr, Zr および Mo)の IBR 値との関係を調べ、Fig. 3 にそれぞれの結果を示した。マトリックス元素である Ti の $^{48}\text{Ti}^+$ のイオンビーム強度も各分析元素の IBR 値もそれぞれ 650~950 V の範囲ではほぼ一定であった。また、Fig. 4 には放電電流(1.0~2.5 mA)と IBR 値との関係を示した。マトリックスイオンのビーム強度は放電電流の増加とともに増大し、2.5 mA では 1.0 mA の時よりも 2 桁近く上昇した。また、各元素の IBR は、マトリックスイオンの場合とは逆に、放電電流の増加とともに若干減少し、2.0~2.5 mA の範囲ではほぼ一定となった。他方、GD の安定性やスリットの損傷防止の点では放電電圧、放電電流を余り大きくしない方がよい。これらの点を考慮して、最適放電パ

Fig. 2 Variation of the IBR of Fe with discharge time after 30 min preliminary discharge.

Fig. 3 Influence of discharge voltage on ion beam intensity of matrix element and ion beam ratios of alloying elements.

Fig. 4 Influence of discharge current on ion beam intensity of matrix element and ion beam ratios of alloying elements.

ラメータとして 0.8 kV, 2 mA を選定した。

なお、 $^{51}\text{V}^+$ の IBR 値については放電電圧や放電電流の影響がほとんど見いだされなかったが、このことは V のスパッタリング挙動やイオン収率がマトリックスである Ti と極めて類似していることを示唆している。

4. スペクトル干渉

チタン合金中の合金元素の定量に際して、スペクトル干渉を起こす可能性のあるマトリックス元素のイオン種としては、次の 4 種類が考えられる。

- (1) 2 原子分子イオン (Ti_2^+ : dimer)
- (2) 2 価イオン (Ti^{2+} : doubly-charged ion)
- (3) 複合分子イオン (TiM^+ (M=C, N, O): poly-atomic ion)
- (4) 放電ガス (Ar) に起因するイオン (TiAr^+ , TiAr^{2+} : argide) である。

本研究で対象とした一連の分析元素との係わりについて調べてみると、Zr の場合に顕著なスペクトル干渉が予想できる。ジルコニウムの安定同位体には ^{90}Zr (天然存在比 51.45%), ^{91}Zr (同 11.22%), ^{92}Zr (同 17.15%), ^{94}Zr (同 17.35%) および ^{96}Zr (同 2.80%) があるが、存在比の最も大きい質量数 90 の同位体のスペクトルは Ti の argide ($^{50}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$) の質量スペクトルと重なる。また、質量数 92, 94 および 96 にはそれぞれ Mo の同重体がある。そこで $^{91}\text{Zr}^+$ の質量スペクトルの測定値を用いて Zr の定量を試みた。その結果、V をほとんど含まない試料 (Table 1, IMI CRM 829 および BS T26) については妥当な値が得られたが、合金元素として V を多量に含有する 6Al-4V 系チタン合金 (Table 1, BS T5) では表示値に比べて異常に高い Zr 定量値になった。この原因として $^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$ の干渉が考えられる。そこで、この argide の生成について調べた。 $^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$ と $^{91}\text{Zr}^+$ との分離に必要な質量分解能 ($M/\Delta M$) は約 130000 であ

Fig. 5 Relationship among vanadium concentration, ion beam ratio of $^{91}\text{M}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ and that of $^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+ / ^{51}\text{V}^+$.

るので、本実験条件下では両者のスペクトルを分離できない。そこで、合金元素として Zr を含まない 2 元系 Ti-V 合金 4 種を測定し、 $^{48}\text{Ti}^+$ のイオンビーム強度に対する質量数 91 の質量スペクトルのそれとの比、IBR ($^{91}\text{M}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$), と V 濃度 (mass%) との関係調べた。結果を Fig. 5 に示した。図中 (●) で示したように両者に良い相関が見出された。このことから、6Al-4V 系合金で観測された Zr の異常に高い分析値は、V の argide ($^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+$) の干渉によるものであることを確認した。6Al-4V 合金に対する $^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ の IBR 値を ^{91}Zr の濃度に換算すると約 60 mass ppm であるが、 ^{91}Zr の同位体存在比は 11.22% に過ぎないので、Zr の定量値に対してはその約 9 倍の割合で影響する。

更に、図中 (□) で示した IBR ($^{51}\text{V}^{40}\text{Ar}^+ / ^{51}\text{V}^+$) の平均値 (破線で示す) 1.60×10^{-3} を用いて、質量数 91 で測定された質量スペクトルのイオン強度の補正を試みた。Zr を添加元素とする

Fig. 6 Mass spectra of $^{100}\text{Mo}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$ and $^{63}\text{Cu}^+$ (solid lines) and those of isobar species around them (dotted lines).

チタン合金およびV含有量が少ないチタン合金試料では良好な結果が得られたが、微量Zr濃度の試料(BS T5)では質量数91の質量スペクトルの測定イオン電流が小さく、補正によりイオン電流は負の値となった。この原因としてはイオン電流測定のパラッキ、マルチプライヤーのイオン計数効率等が考えられる。

同様に、Moの場合はTiのdimerの影響を受ける。 $^{100}\text{Mo}^+$ の質量スペクトルの測定で、 $^{50}\text{Ti}_2^+$ のスペクトルとの分離に必要な分解能($M/\Delta M$)は約5600である。しかし、本実験の条件の場合は ^{50}Ti のdimerの生成量が少なく、Fig. 6(a)に示すように両スペクトルのピークは十分に分離できたので、 $^{100}\text{Mo}^+$ の定量には実質的な影響はなかった。

Fig. 6(b), (c)および(d)にはそれぞれ ^{23}Na , ^{60}Ni および ^{63}Cu の質量スペクトルを示した。それぞれ $^{46}\text{Ti}^{2+}$, $^{48}\text{Ti}^{12}\text{C}^+$ (あるいは $^{46}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$)および $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ (あるいは $^{49}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$)の干渉を受ける可能性がある。しかし、本実験で用いた質量分解能4000($M/\Delta M$ 5%valley)でも十分に分離でき、分析値に及ぼすそれらの干渉の影響はなかった。

5. 相対感度係数

日常分析では、相対感度係数として次式で与えられるRSF値を用いる場合が多く見られる⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。

$$\text{RSF}(x/s) = C_x / (I_x / I_s) \quad (1)$$

ここで、 C_x は分析元素Xの質量濃度、 I_x および I_s はそれぞれ分析元素Xおよび内部標準元素S(一般にはマトリックス元素)のイオンビーム強度を表す。しかし、式(1)にはマトリックス元素の濃度 C_s の項が含まれていないので、この式で計算されたRSF値は高純度金属⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾($C_s \approx 1.0$)やマトリックス元素の濃度範囲が限定されている場合($C_s \approx \text{constant}$)にしか適用し難い。著者らが既報⁽⁸⁾で報告したCr-Mo鋼の分析は後者の場合に相当する。

本研究で対象としたチタン合金の場合では、マトリックス元素(Ti)の濃度は、 α 型実用合金5Al-2.5Sn(IMI317)の約92.5%から β 型実用合金3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo(Beta C)の約75%まで変化する。したがって、式(1)の適用には無理があると考えられる。

そこでマトリックス元素の濃度 C_s を考慮した式(2)⁽¹¹⁾を用いた。

$$(C_x/C_s) = \text{RSF}(x/s) \times (I_x/I_s) \quad (2)$$

C_x および C_s の値については、標準試料の表示値の不確か性を考慮し、Table 1に掲げたチタン合金標準試料9種の表示値を用いた。Table 2に各元素のRSF($\text{Ti}=1$)の平均値および標準偏差を示した。式(2)によるRSF値は式の内容から明らかのように、基本的には1個の標準試料の測定からでも求めることができる。そこで、1個のチタン合金標準試料(NIST SRM1133: 5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo)を用いた場合⁽¹¹⁾と複数個の試料を用いた場合のRSF値の比較を行った。文献値⁽¹¹⁾は $\text{Fe}=1$ で示されているので、 $\text{Ti}=1$ の場合のRSF値に換算した。V, FeおよびZrのRSF値は標準試料が1個の場合も複数個の場合も非常に良く一致した。しかし、その他の元素についてはかなりの差が認められ、複数の標準試料によるRSF値の評価が不可欠であると判断した。なお、ZrのRSF値は、III.4

Table 2 Relative sensitivity factors for various elements in the GDMS analysis of titanium alloys.

Element	m/z	Relative sensitivity factor (RSF _{X,Ti})	
		This study*	Literature* ²
Al	27	3.33±0.13	2.61
Si	28	4.09±0.44	6.06
V	51	1.40±0.04	1.63
Cr	52	7.09±0.22	5.73
Fe	56	2.94±0.26	3.03
Ni	60	5.12±0.44	—
Cu	63	14.3 ±2.26	—
Zr	91	1.59±0.02	1.61
Mo	100	3.92±0.17	3.18
Sn	118	8.89±0.52	7.00
W	184	5.64±0.05	—

* The values obtained basing on multi-standards.

*² The values for a single standard evaluated from RSF_{X,Fe} in Ref. 11.

Table 3 Analytical accuracy of the proposed method for various alloying elements in titanium alloys.

Element	Concentration range (mass%)	Number of samples	Accuracy (σ_d)* (mass%)
Al	3.05 ~6.55	6	0.164
V	0.020~8.15	7	0.065
Cr	0.037~4.64	6	0.109
Fe	0.013~2.21	8	0.109
Zr	0.005~4.53	5	0.085
Mo	0.006~8.09	8	0.104
Sn	0.020~3.54	5	0.101

* Accuracy was expressed as standard deviation calculated from a series of differences between GDMS analytical values and the certified values for each element.

で示したIBRの平均値を用いてイオン強度の補正を行って得た値である。Table 3には本実験で得られたRSF値を用いて計算した標準試料の合金元素の濃度範囲および表示値と定量値の差の標準偏差として表した正確さ(σ_d)を示した。いずれの元素の分析値もチタン合金の日常分析に使用されているXRF法⁽¹⁷⁾に匹敵する正確さを有することを確認した。

6. 実試料の分析

著者らが所属する研究所において研究開発中のチタン合金試料UT1およびUT2の定量を行った。RSFによる補正計算を迅速かつ正確に行うために、計算機による補正計算プログラム(仮にRSFADと呼ぶ)を作成し、PC9801パーソナルコンピュータにより補正計算を行った。プログラムのフローチャートをFig. 7に示す。実試料の補正計算は次の手順で処理される。

(1) マトリックス元素ごとにRSFデータファイルを作成し、複数個の標準試料を測定して得たRSF値を格納しておく。

(2) 入力されたマトリックス元素名によりRSFデータファイルとの照合を行う。

(3) 分析元素名およびIBRの測定値を入力し、式(2)による補正計算を全元素濃度の総計が設定範囲になるまで推定マトリックス元素の濃度の増減を繰り返して行い、収束した後分析

Fig. 7 Flow diagram of the RSFAD program.

Table 4 Comparison between GDMS analytical and chemical values of titanium alloys.

Element	UT1		UT2	
	Found (mass%)	Chemical (mass%)	Found (mass%)	Chemical (mass%)
Al	2.75	2.70	3.37	3.27
Si	0.0128	0.0125	0.0130	0.0118
V	9.89	9.90	14.11	14.72
Cr	0.0157	0.021	3.19	3.02
Fe	1.99	2.06	0.037	0.042
Ni	0.0072	0.0069	0.0096	0.0107
Cu	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006
Zr*	2.65	2.56	—	—
Mo	4.88	4.92	0.0006	—
Sn	0.0117	0.011	3.49	3.60
W	0.0028	0.0025	0.0009	0.0009

* GDMS analytical value was corrected for spectral interference due to vanadium argide.

結果を出力する。

Table 4 に実試料の分析結果として GDMS 定量値および化学分析値を示した。合金成分から微量不純物まで化学分析値と非常に良く一致した結果を得た。

Ⅳ. 結 言

グロー放電質量分析法を元素濃度が広範囲に変化するチタン

合金分析に適用した。最適放電パラメータ、試料形状および寸法、スペクトル干渉等を詳細に検討し、正確さの高い、高精度な迅速分析法を確立した。本実験では特に以下の点が明らかになった。

(1) 試料の形状と寸法を精確に調整することにより、相対感度係数の算出の基礎となる各元素のイオン強度比の測定精度の向上を図ることができる。

(2) 高出力で予備放電を行うことによりエッチング等の特別な試料処理を行うことなく、表面汚染を比較的短時間で除去できる。

(3) V を含有するチタン合金中の Zr 定量においては合金成分である V の argide が生成し、スペクトル干渉を起こす。

(4) チタン合金はマトリックス元素濃度が広範囲に変化するので、相対感度係数としてマトリックス元素濃度 C_s を考慮した RSF 値の適用が不可欠である。

(5) 正確な分析結果を得るためには複数の標準試料によって求めた相対感度係数を用いる必要がある。

(6) RSF 補正計算プログラム“RSFAD”による定量結果の正確さは蛍光 X 線分析法とほぼ同等である。

さらに、本分析法はチタン合金と同様に複雑な組成を有する高合金鋼、ニッケル基耐熱合金分析等への適用が期待される。

終わりに本研究に当たって所内標準試料作製にご協力をいただいた当研究所力学特性研究部 高橋順次氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 木村啓造：鉄と鋼，**72**(1986)，113.
- (2) 松村哲夫，小谷直美，五藤 武：分析化学，**19**(1970)，1393.
- (3) S. Itoh, K. Sato, J. Takahashi and H. Okochi: Mater. Trans., JIM, **30**(1989)，283.
- (4) 藤根道彦，成田正尚，茂木文吉：鉄と鋼，**73**(1987)，1413.
- (5) 岩田嘉人，石橋耀一，郡司直樹，吉川裕泰：分析化学，**40**(1991)，361.
- (6) P. M. Charalambous: Steel Research, **58**(1987)，197.
- (7) N. Jakubowski, D. Stuewer and W. Vieth: Anal. Chem., **59**(1989)，1825.
- (8) S. Itoh, F. Hirose and R. Hasegawa: Spectrochim. Acta, **47B**(1992)，1241.
- (9) K. Robinson and E. F. H. Hall: J. Metals, **39**, April (1987)，14.
- (10) 中村 靖，前田繁則，永井 巖，井上久成，大瀧光信，山崎正行，細井 学，新沢香代子，佐山恭正，川端智子：分析化学，**40**(1991)，T209.
- (11) W. Vieth and J. C. Huneke: Spectrochim. Acta, **46B**(1991)，137.
- (12) N. Jakubowski and D. Stuewer: Fresenius Z Anal. Chem., **335**(1989)，680.
- (13) 日本工業規格 JIS H 1614-Fe(1976)，1624-V(1990).
- (14) ㈱チタニウム協会規格 TIS 7809-Sn(1978)，8422-Zr(1984).
- (15) 米国材料試験協会規格 ASTM E120 (1991).
- (16) 溝田隆之，中村徹也，岩崎 廉：分析化学，**41**(1992)，425.
- (17) 佐藤幸一，伊藤真二，大河内春乃：鉄と鋼，**77**(1991)，179.