ICP 発光分光分析装置の原理と分析事例

大 森 敬 久^a^a(株)島津製作所 分析計測事業部(〒604-8511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1)

The Principle and the Practical of ICP-AES for Plating Solutions

Yoshihisa OMORI^a^a Analytical & Measuring Instrument Division, Shimadzu Corporation(Kuwabara-cho, Nishinokyo, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 604-8511)

Keywords : ICP-AES, Plating, Emission, Spectrophotometer

1. はじめに

ICP 発光分光分析装置は、今回のテーマであるめっき液の組成分析など、いろいろな工業製品の品質管理に用いられている分析機器の一つである。

滴定法や比色法などの従来の化学分析と異なり、機器による分析では、誰でも容易に測定結果を得ることができる。しかし、容易に測定結果が得られるため、分析の基本がおろそかになることもあり注意が必要である。機器分析では、適切な試料の前処理がなされ、適切な検量線試料を用いて検量線が作成され、適切な補正がされていなければ正しい結果は得られない。この「適切な」を判断する上で、分析装置の原理を理解することは、とても重要である。本解説では、ICP 発光分光分析装置による分析を正しく行うことを目的として、装置の原理を説明する。

発光分光分析では、ある物質に熱エネルギーを与えることで、物質を発光させ、放射された元素特有の光(スペクトル線)中に、ある元素の原子またはイオンのスペクトル線を見つけ出し、物質中に含まれる元素の存在を確認する(定性分析)。また、物質中に含まれているある元素の量が変化すると、その物質が発光したスペクトル線中で、その元素のスペクトル線の強さが同じように変化するので、この濃度と強度の関係から物質中に含まれる元素の濃度を求める(定量分析)。

はじめに、ICP 発光分光分析における、「ある物質を発光させる」発光の原理、「スペクトル線を見つけ出す」分光の原理を解説する。続けて、ICP 発光分光分析装置とその測定法について、最後に ICP 発光分光分析装置によるめっき液の分析について解説する。

2. 発光の原理

花火が色とりどりに光るのは、いろいろな金属元素を混ぜた花火(試料)に火をつける(熱エネルギーを与える)と、花火に含まれた金属元素が発光し、元素特有の光が放射されるからである。花火は、発光の原理を理解する上で、とても身近

な例である。

図1に、一般的な原子モデルを示す。原子は原子核と、この原子核を取り巻いて、それぞれ固有の軌道で運動している電子とから成っている。この原子になんらかの方法で外からエネルギーを与えると、そのエネルギーを吸収して電子はエネルギー準位の高い軌道(2)に移る。しかし、このエネルギー準位の高い軌道では、電子は不安定なため、より安定なエネルギー準位の低い軌道(1)に移る。この際に、軌道のエネルギー差 ΔE を光として放射する。

ΔE は、軌道(2)のエネルギー E_2 と軌道(1)のエネルギー E_1 の差で、放射された光の振動数を ν とするとつぎの式で表される。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad h: \text{プランクの定数} \quad \dots\dots\dots (1)$$

また、光の振動数 ν と波長 λ の間にはつぎの関係がある。

$$\lambda = c/\nu \quad c: \text{光速}(3 \times 10^8 \text{ m/s: 真空中}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

原子は、それぞれ固有の軌道を持つので、エネルギー差 ΔE は原子固有の値を持つ。つまり、原子固有の振動数を持った光が放射され、結果、原子スペクトルが放射される。

この放射された光は、ある原子のある軌道間で起こった一

図1 原子モデルとエネルギー準位

つの発光を例にしている。しかし、図1の原子モデルのように、原子は複数の軌道を持ち、 ΔE は多数の場合が存在するため、一つの原子から波長の異なる多数の光が放射されることになる。実際には、紫外・可視・赤外領域にかけて観測されるスペクトル線の本数は、アルカリ金属元素のように数十本というものから、希土類元素、ウランなどのように数千本もあるものまである。また、スペクトル線は発光する原子の状態(原子かイオンか)によっても、電子が移動する軌道が異なるため、波長が異なる。このため、スペクトル線は、原子の状態に合わせて、中性原子線(アーク線)とイオン線(スパーク線)と呼ばれることもある。

また、花火のような熱エネルギーを吸収して電子が軌道を移動する場合、移動先の軌道のエネルギー準位が低いほど、電子の励起確率は高くなる。そして、エネルギー準位の低い軌道への移動も、軌道間により移動確率が異なるので、個々のスペクトル線の発生する確率は大きく異なる。つまり、ある元素が数千ものスペクトル線を持っていたとしても、各スペクトル線の発生確率の違いにより、それぞれのスペクトル線に検出感度差が生じる。一般に、元素の検出には感度の良い限られた数本のスペクトル線が主に使用される。

3. 分光の原理

花火では、経験から、どの金属元素を混ぜることで、どの色の光が発光するかがわかっている。花火の色から混ぜ合わせた元素を判断することは容易である。しかし、実際の測定では、不特定の元素が多数存在し、無数の波長の光がまとまって放射されるので、元素を特定するためには、分離(分散)させ、原子固有の波長を持った光に分けることが必要である。この光を分散させる機器を分光器と呼ぶ。

3.1 プリズム分光器

プリズム分光器は、プリズムによる光の屈折という現象を利用して光を分散する装置である。プリズムは2つの光学的平面を持つ透明体と定義される。小学校で虹の仕組みを習った時に使用した、ガラス(透明な樹脂)製の三角柱を思い出して欲しい。太陽光などの平行光線がプリズムに入射すると、プリズムのこの2つの平面で屈折し出射される。プリズムの屈折率は波長により異なるため、単色光に分散される(虹が発生する)。入射光線と出射光線とのなす角 θ は、波長 λ の関数で表わされるので、この角 θ を計測することで波長 λ 、つまり元素を特定することができる。

3.2 回折格子分光器

現在市販されている装置では、分散素子として回折格子を使う分光器がほとんどである。一部にプリズムを用いる特殊な分光器もあるが、分散素子としては回折格子のほうがすぐれている。

回折格子分光器は、回折格子による光の回折という現象を利用して光を分光する装置である。波は、進行方向に何か物体があると、その隙間から物体の裏側に回り込む。たとえば、波が防波堤の隙間を通過して、防波壁の裏側に回り込んでくる。この現象を回折という。光は、この波の性質を持っている。夜、襖やドアの隙間から差し込む光で部屋全体が薄明るくなるのは、この回折現象のためである。

図2のように、平行光線が間隔 d の2つのスリットに垂直に入射すると、2つのスリットで個々に回折が起こる。回折角 θ 方向では、2つのスリットの回折光に光路差 $d\sin\theta$ が生じ、この光路差により干渉が起こる。光路差が光の波長の整数倍に等しいとき光が強まり、異なる場合は打ち消し合うため光は弱くなる。つまり、回折角 θ の方向では、 $n\lambda = d\sin\theta$ となる波長 λ の光が強まり、他の波長の光は弱くなる。 n は整数で回折の次数と呼ぶ。

このスリットが多数集まり、等間隔に平行に並び格子状になったものを回折格子という。また、回折格子のスリットの間隔 d を格子定数と呼ぶ。

一般に用いられる回折格子は金属を蒸着したガラスの表面に多数の溝を等間隔で平行に刻んだもので、その形状から、平面回折格子と凹面回折格子の2種類に分けられる。

平面回折格子と似たような表面構造をしたものに、コンパクトディスク(CD)がある。近年では、プリズムではなくこのCDを用いて、虹の観察を行っているようである。身近なものを使用して、虹を観察できるが、原理がプリズムに比べて少し複雑である。

スリットと同じように、太陽光線が平面回折格子に入射する(図3)と、溝の表面で回折が起こり、一定の方向に一定の波長の光が強まる。全体として虹が生じる。回折格子面に垂線を立て、この垂線と入射光線とのなす角(入射角)を α 、垂線と回折光線とのなす角(回折角)を β 、格子定数を d 、波長を λ とすると、

$$n\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta) \quad n: \text{回折の次数} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $n = 0$ は直接像、 $n = \pm 1$ 、 $n = \pm 2$ 、 $n = \pm 3$ 、

図2 光の回折

図3 平面回折格子

……はそれぞれ1次、2次、3次……の回折像である。入射角を一定にすると、波長 λ は、回折角 β の関数となる。

回折格子の性能は、入射した光をどれだけ分離できるか(波長の分散度)で決まる。波長の分散度は波長の差に対する回折角の変化の大きさを角分散度という。前出の関係式から、角分散度は次数 n に比例し、格子定数が小さくなればなるほど大きくなることが分かる。

つぎに、分光器の性能は、検出器が並ぶ焦点面で、波長がどれだけ分離されているかで決まる。この分散は波長の差に対する焦点面上での距離で線分散という。角分散度が同じであれば、分光器の焦点距離が長ければ長いほど線分散は大きくなる。また、検出器の大きさは有限であるため、その大きさ(単位距離)に対応する波長の幅が一般によく使用される。この波長の幅を逆数分散という。この逆数分散は、線分散の逆数で、nm/mm という単位で表わされる。

上記のことから、格子溝の溝本数が多いほど、また分光器の焦点距離が長いほど、そして回折の次数 n が大きいほど、逆数分散が小さくなり、小さい波長差の分離ができる性能の良い分光器となる。しかし、溝の本数を多くしていくと、長波長側で回折角 β が 90° より大きくなり、測定可能な波長範囲が狭くなる。一方、分光器の焦点距離を長くしていくと、その距離の二乗で光量が減衰し、微量元素の弱い光が検出できなくなる。このため、分光器の性能には限界があり、すべてのスペクトル線を分離ができる分光器は作製できない。

一般に、溝本数：1800本/mm、焦点距離：1m、測定波長範囲：～約900nm、逆線分散：0.44nm/mmの分光器が発光分光分析で使用されている。また、450nm以上の波長範囲には、アルカリ元素以外の元素の有用な測定波長が少ないため、溝本数：3600本/mm、焦点距離：1m、測定波長範囲：～約450nm、逆線分散：0.22nm/mmとしたものもよく使用されている。

また、次数 n を大きくすると、分光器の焦点距離を短くすることができ、装置を小型化できる利点がある。近年、特殊な回折格子を利用して次数 n を20～100以上とし、CCDなどの半導体検出器を用いた分光器が主流となっている。

4. ICP 発光分光分析装置の原理

スペクトル線を発生させるためには、試料を励起する必要がある。この励起過程に必要なエネルギーは、電流(電気エネルギー)や燃焼反応(熱エネルギー)によって供給される。そして、このエネルギー供給源を励起源、スペクトル線の発生源を光源と呼ぶ。

ICP 発光分光分析装置は、高周波誘導結合プラズマ(ICP：Inductively Coupled Plasma)を光源とする発光分光分析装置で以下のような特長がある。

- ①溶液試料を測定するため、固体試料に比べて標準試料の作製が容易である。
- ②検出限界が低く、極めて高感度である。
- ③プラズマが高温であり、試料のプラズマ内滞留時間が比較的長いことから、従来のフレイム(flame)のような化学干渉(難分解性の元素間化合物の生成による原子化効率の変化)はほとんどない。
- ④ダイナミックレンジが極めて広い。検量線の直線範囲が5～6桁。
- ⑤同一条件で多くの元素が測定でき、主成分元素、中成分元素、微量成分元素を同時定量することが可能である。

ICP 発光分光分析装置の構成を簡単なブロック図で示す(図4)。大別すると光源部、分光部、測光部の3つに分けられる。

4. 1 光源部

試料を発光させて光源とするのがこの部分である。発光分光分析では、一般に、発光させるための手段としてフレイムまたは放電が用いられる。ICP 発光分光分析装置では高周波誘導結合プラズマが用いられる。

4. 1. 1 ICP (高周波誘導結合プラズマ)の原理

図5にプラズマの概略図を示す。トーチ内にArガスを流し、高周波コイルに高周波電流を流す。高周波電流により高周波コイルのまわりに磁力線が形成され、プラズマトーチ内

図5 プラズマの概略図

図4 ICP 発光分光分析装置の構成

に高周波磁界が発生する。このとき、電磁誘導によって、この高周波磁界の時間変化に比例した電界が発生する。トーチ内には Ar ガスが存在するが、この時点では、Ar は電氣的に中性のため何も起こらない。

次に、イグナイタで放電すると、Ar ガスが電離し、電子と Ar イオンが生成する。この電子は、高速で電界内を移動し、Ar ガスと衝突すると、Ar ガスが同様に電離する。この衝突を繰り返すことで、電子の発生量が増加し、消失量よりも多くなると、電子密度が急激に増加し、RF コイル内にプラズマが発生する。Ar ガスは一定速度で高周波磁界の領域を通過しているので、磁界から離れると電界からのエネルギーを失い、電子はイオンに引き付けられ消滅する。これにより、Ar ガスの電離による電子やイオンの発生量と消失量が等しくなった状態(平衡状態)でプラズマが維持する。

高周波電流が流れている導体の断面における電流密度は表面層ほど大きくなる。この現象を表皮効果(skin effect)という。

周波数が高いほど、電流によるプラズマの加熱が周辺部に集中し、中心部は周辺部からの熱伝導や輻射で加熱されることになる。このようなプラズマの中心部にキャリアガスが導入されると中心部の温度は一層低下して、温度分布がドーナツ状のプラズマが形成される。

4. 1. 2 試料導入系

一般には、ICP 発光分光分析装置の対象試料は溶液である。試料は、ネプライザで吸引、チャンパー内に噴霧される。チャンパー内では、粒径の大きな試料粒は室壁に衝突し、ドレイン管へ排出され、細かな試料粒はキャリアガスに乗ってプラズマへ運ばれる。

4. 2 分光部

発光分析に使用する分光器は、多数の原子スペクトル線を分離しなければならないので、できるだけ分解能のすぐれたものが必要である。このため吸光度法や原子吸光法に比べられる分光器に比べて、一般に大形で高性能である

4. 3 測光部

光を電気信号に変換する素子に、光電子増倍管(ホトマルチプライヤ)と半導体検出器がある。

光電子増倍管は、光が光電面に当たると電子が飛び出すことを利用し、真空中でその電子を加速・増幅して陽極から電流として検出する。半導体検出器は、固体素子(Si)内で、入射光子により電子が発生することを利用し、その電子を蓄積・積分し、その電荷量を読み出して検出する。

5. 定量分析

溶液試料を主な分析対象とする ICP 発光分光分析法では定量法として、①検量線法(calibration method)、②標準添加法(standard addition method)が用いられる。

5. 1 検量線法

ICP 発光分光分析法では、検量線の直線性が良いので、ブランク試料とある濃度の標準試料の 2 点だけで検量線が作成できる。ただし、標準試料の調製確認、検量線の直線性確認のため、ブランク試料を含めて、3 点以上で検量線を作成することをお勧めする。検量線の有効範囲は、各元素の検量線上限試料の $1/100 \sim 2$ 倍が目安となる。検量線上限試料の

濃度は、BEC (5.3 参照)以上とする。また、実試料が干渉を受ける場合、内標準補正やバックグラウンド補正などの補正が必要となる場合もある。

5. 2 標準添加法

標準添加法は、試料マトリックスによる妨害があり、その妨害を除去できない場合に用いる方法である。めっき液のように添加剤が多く、その量が分らない場合などに有効である。実試料溶液に測定元素とほぼ同じ濃度レベルで数点(1～3 点)濃度を変えて標準溶液を添加する。実試料そのままの溶液も含めて発光強度を測定し、直線を延長して、横軸の切片から実試料中の濃度を求める。

標準添加法を適用するには、次の点に注意が必要である。

- ①測定範囲の検量線の直線性を確認する。
- ②添加試料は、1～3 点。
- ③添加範囲は、予想濃度の数倍から十倍程度を上限試料に添加。
- ④添加試料作製の際に希釈が伴う場合は、全ての試料は同一希釈倍率。分析元素を添加することにより試料溶液が希釈される場合がある。無添加試料にも添加試料と同量の水(超純水)を添加し全ての試料を同一希釈率にする。
- ⑤使用する分析線にオンラインでバックグラウンドピークや分光干渉によるピークが無いこと。
- ⑥バックグラウンド補正を行う。

5. 3 検出限界と定量下限

発光分光分析における検出限界と定量下限を説明する模式グラフを図 6 に示す。

- (1)バックグラウンド等価濃度(BEC: Background Equivalent Concentration)

発光分光分析では、測定条件や試料によりバックグラウンドが変動し、波長の測定能力が変わる。このため、 $S/B = 1$ となる濃度(S: 信号, B: バックグラウンド)を BEC と呼び、波長の評価基準に使用する。

$$BEC = I_B \times k \quad \dots\dots\dots (4)$$

I_B : ブランク試料の強度,

k : 検量線の傾き(濃度/強度($I - I_B$))

- (2)検出限界(DL: Detection Limit)

測定波長におけるバックグラウンド強度を繰り返し測定し、その強度の標準偏差の大きさの 3 倍に相当する強度を与える

図 6 検出限界と定量下限

元素濃度を検出限界とする。

$$DL = 3 \times \sigma_B \times k \quad \dots\dots\dots (5)$$

σ_B : I_B の標準偏差,

k : 検量線の傾き (濃度/強度 ($I-I_B$))

(3) 定量下限 (LQD : Limit of Quantitative Determination)

上記の検出限界での測定精度は、 $RSD = 33\%$ となり、分析値の誤差も大きくなる。一方で、定量の限界は、求める精度によりその値も変わってくる。したがって、一般的には、 $10\sigma_B$ に相当する強度を与える濃度が定量下限として用いられる。

$$LQD = 10 \times \sigma_B \times k \quad \dots\dots\dots (6)$$

6. ICP 発光分光分析装置によるめっき液の分析

めっき液は、その構成成分の濃度が高いため、いろいろな干渉に注意して測定する必要がある。ICP 発光分光分析では、試料導入されてから測定されるまでに物理干渉、イオン化干渉、分光干渉の3つの干渉による影響を受ける場合がある。正確な定量値を得るには、試料の性質からくる分析値への影響(干渉)を排除、あるいは補正を行う。

6. 1 干渉

6. 1. 1 物理干渉

物理的な因子の変化によって生ずる妨害を物理干渉という。物理干渉は、ネブライザによる試料溶液の噴霧、チャンバーからトーチまでの試料輸送過程において発生し、酸濃度など試料の粘性によりプラズマへの試料導入量が変化する。めっき液では、酸だけではなく、高濃度の塩類や有機物が共存するため粘性が高く、発生しやすい干渉である。

6. 1. 2 イオン化干渉

試料中に Na, K, Ca などのイオン化しやすい元素が共存する場合、イオン化平衡がずれて測定波長の発光強度が変化する。中性原子線では強度の増加、イオン線では、強度の減少が起こる。このために生ずる妨害をイオン化干渉という。めっき液に含まれる高濃度の塩類に注意が必要である。

6. 1. 3 分光干渉

ICP 発光分析では、試料に共存する元素のスペクトル線によって、測定元素の見かけの発光強度が変動するために生ずる妨害を分光干渉という。スペクトル線の重なり度合、妨害波長の強度により、干渉の影響量が異なる。干渉の状態は、標準試料と未知試料の波長プロファイルを重ね合わせて表示する。また、分光器の分離能力の限界によりスペクトル線が重なり、波長プロファイルでの確認が困難な場合は、共存元素の有無と波長表から近接線を確認する。干渉がある場合は、干渉の少ない波長を選択する。めっき液の微量元素の測定では、高濃度元素によるスペクトル干渉に注意が必要である。

6. 2 補正法

前節で紹介した干渉を除去したり、抑制したりするには、前処理により干渉の原因となる成分を取り除く必要がある。しかし、試料の前処理は労力を要するので、補正を用いての測定が一般的である。

6. 2. 1 マトリックスマッチング法

ICP 発光分析法は、相対分析法で、標準試料により検量線を作成して、定量を行う。標準試料は、前にも述べたように、

実試料と組成が類似している必要がある。これは、標準試料と実試料の組成が一致していないと、実試料が干渉を受けたとき、定量値に誤差が生じることを意味する。しかし、実試料と組成が類似していると標準試料が実試料と同じように干渉を受けるので、何ら問題はない。

つまり、物理干渉やイオン化干渉の原因となる酸や主成分の濃度がわかれば、標準試料と実試料の組成を類似させることができる。これにより、干渉のない定量が可能となる。

めっき液の不純物元素や添加元素の管理分析では、このマトリックスマッチング法が一般的である。

6. 2. 2 内標準補正法

物理干渉は、試料導入量の変化によるものである。内標準補正法では、導入量の変化を基準となる元素(内標準元素)の発光強度として測定し、その強度の変化分を補正する。マトリックスマッチングが行えない場合に用いる。

6. 2. 3 バックグラウンド補正

検量線法では、目的元素のスペクトル線強度とバックグラウンド強度を合わせて、全体の発光強度として測定する。このため、分光干渉によりバックグラウンド強度が変化した場合、全体の発光強度も変化する。このバックグラウンドの変化を補正するのがバックグラウンド補正である。実際の補正では、変化量を補正するのではなく、すべての試料で全体の発光強度からバックグラウンド強度を差し引きし、目的元素のスペクトル線強度を算出する。

6. 3 めっき液成分の管理分析

6. 3. 1 めっき液成分の管理分析

めっき液成分は、g/L で管理される程濃度が高いため、試料を希釈して測定する。これにより、干渉を起こす高濃度の共存物質の濃度も低くなり、干渉のない容易な測定ができる。一般に、測定溶液で高濃度元素の濃度が数 mg/L から数十 mg/L になるように希釈する。高濃度元素が数十 g/L のときは千倍、数 g/L のときは、数百倍が目安である。ICP 発光分光分析は、感度が良いので、各成分に濃度差があっても一斉に分析することができる。

6. 3. 2 不純物元素・添加元素の管理分析

数十 mg/L から数百 mg/L で管理される不純物元素や添加元素の測定では、低濃度元素の感度に合わせて希釈しすぎないように、できるだけ高い希釈倍率に設定する。数百倍の希釈率が取れる場合は、検量線法での測定が可能であるが、十分な希釈率が取れない場合は、マトリックスマッチングが必要である。添加前のめっき液を標準試料に添加する。

検量線法で測定する場合、スペクトル干渉に注意する。試料の希釈率が高くても、測定元素と主成分との濃度比率は一定であるので、測定波長が干渉を受けていないか検討が必要である。

6. 3. 3 微量添加元素や有害元素の測定

測定元素の濃度が低い微量添加元素や有害元素の測定では、希釈倍率は高くすることができないため、マトリックスマッチングや標準添加法による測定が一般的である。微量添加元素の測定では、添加前のめっき液を用意することで、マトリックスマッチングが容易にできるが、有害元素の測定では、元のめっき液に含まれている有害元素も測定対象であるから、

標準添加法で測定する必要がある。標準添加法による測定では、物理干渉やイオン化干渉の影響はなくなるので、分光干渉に特に注意する。しかし、高マトリックスでの分光干渉の有無を評価するのは、高度な知識が必要である。

6. 4 ICP 発光分光分析装置によるめっきの分析の例

6. 4. 1 めっき液の測定例

めっき液	測定元素	希釈倍率	測定法
Cu めっき液	Cu,Fe,S,Cr,Ni,Mn,Na,Al	200 倍希釈	検量線法
Cd めっき液	Na,Cd Si,Cu,K,S,Al,Ni,Fe,B,Zn	2000 倍希釈 200 倍希釈	検量線法 検量線法
Cr めっき液	Cr,S Fe,Cu,Na,Ca,Al,Zn,Si	2000 倍希釈 200 倍希釈	検量線法 検量線法
Ag めっき液	Ag	100 倍希釈	検量線法
Ni めっき液	Ni Pb	1000 倍希釈 2 倍希釈	検量線法 標準添加法
Au めっき液	Au Ti	500 倍希釈 10 倍希釈	検量線法 検量線法
Sn めっき液	Sn,S,P	100 倍希釈	検量線法

6. 4. 2 無電解ニッケルめっき液の分析例

■測定方法

高濃度成分：試料を 1000 倍希釈し、検量線法で測定

微量成分：標準添加法で測定

■無電解ニッケルめっき液の分析結果

元素名	定量値
Ni	5.1 g/L
P	32 g/L
Na	15 g/L
Pb	0.7 mg/L
Cd	検出下限未満
Cr	1.7 mg/L

7. ま と め

めっき液成分の管理分析では、測定対象となる元素が限られるため、他の品質管理分析にくらべると、ICP 発光分光分析装置の利用はそれほど多くはない。しかし、近年、めっきの品質向上のための微量添加元素や有害元素の管理分析が重要となる中、ICP 発光分光分析装置の利用が進んでいる。高マトリックス中の微量元素という難易度の高い測定ではあるが、本解説がその手助けとなれば幸いである。

(Received July 2, 2012)