

金属材料の化学計測技術高度化に関する研究

大河内春乃

NRIM Special Report
(Research Report)
No.97-01

1 9 9 7

金属材料技術研究所
茨城県つくば市千現 1-2-1

金属材料の化学計測技術高度化に関する研究

大河内春乃

NRIM Special Report
(Research Report)
No.97-01

1 9 9 7

金属材料技術研究所
茨城県つくば市千現 1-2-1

金属材料の化学計測技術高度化に関する研究

大河内 春乃

NRIM Special Report

(Research Report)

No.97-01

目 次

要約

1 緒 言

2 黒鉛炉原子吸光分析

2.1 微量分析

2.2 炭化物形成高融点金属分析

2.3 高濃度マトリックスからの高効率原子化法

3 ICP 発光分析

3.1 高感度化と高機能化

3.1.1 縦軸方向観測 ICP 発光分析

3.1.2 時間分解/加熱気化導入/ICP 発光分析

3.1.3 フローインジェクション法による高純度鉄中超微量硫黄の定量

3.1.4 希土類元素中希土類元素の定量

3.2 金属分析

3.3 スパークアブレーション（固体試料直接分析）

3.3.1 低合金鋼

3.3.2 高速度鋼

3.3.3 ジルカロイ

4 蛍光 X 線分析

4.1 ガラスビード法

4.1.1 スラグ分析

4.1.2 Ni 基超耐熱合金

4.1.3 Ti 合金

4.1.4 酸化物超電導試料

4.2 固体試料分析

4.2.1 Ni 基超耐熱合金

4.2.2 Ti 合金

5 グロー放電質量分析

5.1 金属希土類元素分析

6 スパーク放電発光分光分析

6.1 高周波誘導溶解遠心鑄造による機器分析用試料調製法

6.1.1 電解鉄希釈再溶解法

6.1.2 検量線用試料調製法

6.1.3 工具鋼と高速度鋼の高周波溶解遠心鑄造試料

6.1.4 超合金の高周波溶解遠心鑄造試料

6.2 検量線 1 元化(定時間積分法)

- 6.2.1 高速度鋼
- 6.2.2 工具鋼と高速度鋼
- 6.2.3 Ni 基超耐熱合金
- 6.2.4 Ni 基超耐熱合金と耐熱鋼中微量元素
- 7 ガス分析
 - 7.1 燃焼-赤外線吸収法による硫黄の定量
 - 7.1.1 鉍石
 - 7.1.2 フェロアロイ
 - 7.1.3 スラグ
 - 7.2 不活性ガス融解法による酸素定量
 - 7.2.1 Zr, Ti 及びそれらの合金
 - 7.2.2 Al 及び Al 合金粉
 - 7.2.3 Al 系粒子分散強化型複合材料
 - 7.2.4 窒化物系セラミックス中の酸素と窒素の定量
 - 7.2.5 酸化物系セラミックス
 - 7.2.6 高純度鉄中の極微量酸素定量
- 8 環境分析
 - 8.1 有機スズ化合物のスペシエーション
 - 8.2 底質土及び貝試料中総スズ量の黒鉛炉原子吸光分析
 - 8.2 深海底質土分析
 - 8.3.1 蛍光 X 線分析
 - 8.3.2 沈殿分離/蛍光 X 線分析
- 9 結 言
- 謝 辞
- 引用文献
- 履 歴
- 論文リスト

金属材料の化学計測技術高度化に関する研究

大河内 春乃



要 約

分析化学が対象とする目的元素は、金属元素からガス形成元素を含む非金属元素まで含まれ、量的には主成分から超微量成分にわたる。そのため、真値を追求する化学分析では、対象試料及び目的元素に適した分析設計が必要である。

永年にわたり、金属材料及びプロセス技術研究の基盤技術として重要な化学計測技術の研究を遂行した。研究分野は黒鉛炉原子吸光分析、ICP 発光分析、蛍光 X 線分析、スパーク放電発光分光分析、グロー放電質量分析、ICP 質量分析、ガス分析及び分離分析等の多岐にわたる。対象試料としては、鉄鋼、Ni 基超耐熱合金、Ti 合金、Al 合金、Zr 合金、各種シリサイド、希土類元素、酸化物超伝導材料、各種高純度金属、スラグ、鉱石、等である。

近年、地球環境保全が強く叫ばれ、それと共に信頼性の高い環境計測技術の確立が要望されている。金属分析研究において蓄積されたポテンシャルを地球環境保全の為に役立てることを目的として、環境汚染物質の有機スズ化合物のスペシエーションに関する研究、及び海洋科学技術センターの御協力による深海底質土分析に関する研究を遂行した。

キーワード

黒鉛炉原子吸光分析、ICP 発光分析、蛍光 X 線分析、スパーク放電発光分光分析、グロー放電質量分析、ICP 質量分析、ガス分析、分離分析、鉄鋼、Ni 基超耐熱合金、Ti 合金、Al 合金、Zr 合金、各種シリサイド、希土類元素、酸化物超伝導材料、各種高純度金属、スラグ、鉱石、有機スズ化合物、スペシエーション、深海底質土

1 緒 言

時代の“demand-pull”と“technology-push”により金属材料及びプロセス技術の発展は目覚ましい。プロセス技術及び金属材料の進歩並びに金属の高純度化は、分析技術の高度化を必要とし、高精度化・高感度化に対する要望は止まるところを知らない。Boumans¹⁾が過去40年間にわたる分光分析の歴史の論文を発表しているが、各種原子スペクトル分析の発展のめざましさは近年の大きな特徴である。

真値を追求する化学分析では、対象試料・定量元素・分析目的に適合した分析設計が重要となる。著者は永年にわたり、金属材料及びプロセス技術研究の基盤技術として重要な化学計測技術の研究を遂行してきた。研究分野は黒鉛炉原子吸光分析(GF-AAS)、ICP 発光分析(ICP-AES)、蛍光 X 線分析(XRF)、スパーク放電発光分光分析(SD-AES)、グロー放電質量分析(GD-MS)、ICP 質量分析(ICP-MS)、ガス分析及び分離分析等の多岐にわたる。

近年、地球環境保全が強く叫ばれ、それと共に信頼性の高い環境計測技術の確立が要望されている。金属分析研究において蓄積されたポテンシャルを地球環境保全の為に役立てることを目的として、環境汚染物質の有機スズ化合物のスペシエーションに関する研究、及び海洋科学技術センターの御協力による深海環境計測に関する研究を遂行した。

L'vov プラットフォーム(PF)の適用による高感度・無干渉 GF-AAS に関する著者成果²⁾は、日本鉄鋼協会分析部会化学分析分科会において評価され研究費が与えられた。その結果、小林ら³⁾が GF-AAS の鉄鋼分析系統化を確立した。

ICP-AES では基礎的研究から実用分析法まで広範囲の研究を進めた。重要な課題である試料導入法の研究を実施すると共に高感度測光法の追求を行った。

固体試料直接導入法としてスパークアブレーションの研究^{4),5)}にいち早く着手した。SD-AES に比較し、ダイナミックレンジが5桁の直線性に優れた検量線を得ると共に、特に、高速度鋼等に見られる析出物等による異常値の発生が起こらないことを見出した。

試料導入の高効率化の観点からフローインジェクション(FI) / ICP-AES による鉄鋼中 sub ppm の S の研究を行った⁶⁾。本 FI 法はマトリックス(Mx)元

素からの分離・濃縮系(酸性アルミナマイクロカラム)が組込まれているため濃縮係数が高く、かつマイクロインジェクションにより導入効率が向上する。還元蒸留メチレン青吸光光度法と原理のことなる超微量 S の基準定量法が要望されていた。その観点より意義あるものである。

その他、水素化物導入法⁷⁾、耐フッ化水素酸導入システム⁸⁾等による研究を行った。

ICP-AES における高感度測光法と技術の高度化を目指し、技術的に現在実行し得るあらゆる観点から徹底的に追求することを目的として研究を実施した。スペクトル干渉の解決に高分解能エッシェル型分光器を導入し、プラズマの観測方向をコンピュータコントロールで縦軸方向(End-on)と横軸方向(Side-on)から観測出来るように改良した。End-on により顕著な高感度化を達成し⁹⁾た。1991年国際会議で発表後間もなく縦軸方向観測装置が数社から市販されるに至っている。本法に時間分解/加熱気化導入(ETV)法の適用の研究¹⁰⁾を実施した結果、更に著しい高感度化に成功した。ETV/ICP-AES に時間分解を適用した例はいまだ見られないが、後述のように興味深い効果が得られ、今後の発展が期待される。その後、中村ら¹¹⁾はロングトーチの適用により End-on 測光の一層の高感度化を達成している。

XRF においては「理論 α 係数法」及び「ファンダメンタルパラメーター(FP)法」の Mx 効果補正法が、当時未だ実用分析に適用されていなかった。その有用性にいち早く着目し、精度・正確さに優れた各種分析法を確立した。

SD-AES における試料調製法の研究として、高周波溶解遠心鑄造法により興味深い成果が得られた¹²⁾。その研究は SD-AES における検量線の 1 元化へと発展した¹³⁾。例えば、強靱鋼・工具鋼・高速度鋼中 N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cu の検量線を 1 元化することを可能とした¹⁴⁾。本研究において、鉄鋼中 N が SD-AES で良好な結果を与えることを、当時既に見出している。検量線の 1 元化の研究はほとんど行われていないが、一つの研究方向を示唆するものと考える。

鉄鋼中超微量 B の定量法として、ICP-AES の研究¹⁵⁾、及び GD-MS・スパーク質量分析・吸光光度法の比較研究¹⁶⁾等がある。また、希土類元素中希土類元素分析は化学分析の中でも非常に困難な課題である

が、GD-MS¹⁷⁾及び高分解能エッシェル型分光器 ICP-AES¹⁸⁾により有用な成果をあげた。

ガス成分分析の研究としては、燃焼—赤外線吸収法による S 定量^{19),20)}の他、不活性ガス融解赤外線吸収法により O 定量^{21),22)}の研究を行った。高純度鉄中

低 ppm レベルの O 定量に重要なブランク値の低減化に成功した²²⁾。本成果は特許の取得につながった²³⁾。分離分析の研究成果は「金属分析における極微量元素の分離濃縮に関する研究」と題し博士論文にまとめられた。

2 黒鉛炉原子吸光分析

1978年 L'vov は熱的に理想的な原子化を目的とする PF を提案した。近年のエレクトロニクスを駆使し、高速昇温 (ca. 2000°C s⁻¹) により、PF の機能を十分生かす無干渉原子化 (Stabilized Temperature Platform Furnace) 法を1981年 Slavin が開発した。金属分析分野では本法が活用されていなかった。超微量分析に際しては、出来るだけ前処理をせずに試料分解後直接定量することが望ましい。STPF 法の適用に着目し一連の研究を遂行した。

Ni 基超耐熱合金 (Ni 基合金) 中の低融点金属不純物合金のクリープ破断寿命等を低下させるため、米国航空宇宙局では厳しい規格を定めている。当研究所では既に、Ag, Al, Bi, Pb, Se, Te, Sn, Sb, Te, Ga, As, Bi, In, Zn, Se の各超微量定量法を報告した²⁾。Sb~Se は STPF 法を適用したが、一連の研究を通しその目覚ましい効果が実証された。それらの検出限界 (3σ) (LD) 等を表 1 に示す。従来は検量線に認証標準物質 (CRMs) を必要とした。しかし、本法は Mx の Ni 溶液に定量元素の標準溶液を添加する検量線で、多種類の Ni 基合金分析に対応可能である汎用性のあるものである。これらの成果は小林²⁾が解説しているが、鉄鋼分析においても STPF 法により優れた定量法が確立された。それらを表 2 に示す。

2.1 微量分析

超微粒子、蒸着膜等特殊材料の研究の進展と共に微量試料分析が要求された。そこで、1mg 程度の微量鉄試料をテフロン密閉容器 (23cm³) 内で一定量の希酸溶液で分解し直定量することを検討した²⁴⁾。高精度微量電子天秤 (読み取り限度1mg, 標準偏差 ≤ 1mg) による正確な質量測定, 少量溶液での定容化, 試料分解時の溶液揮散の抑制等が重要となる。揮散の有無の評価は試料分解前後の質量測定と、モ

表 1 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基超耐熱合金中の低融点不純物の定量

元 素		検出限界 (ppm)	論文発表 (年)
Ag, Al, Bi, Pb, Se, Te			1977-1983
	Sn	0.2	1983
	Sb	0.5	1984
	Te	0.1	1985
	Ga	0.15	1985
	As	0.5	1985
	Bi	0.2	1985
	In	0.1	1989
	Zn	0.005	1994
	Se	0.12	1995

表 2 黒鉛炉原子吸光法の鉄鋼分析への適用

		元 素	検出限界 (ppm)	論文発表 (年)
鉄鋼	mg サンプルング	As, Co, Cr, Ni, Sb, Sn	0.2-0.7	1986
鉄鋼	高濃度マトリックス	Cd, Tl, Ni, Pd, Pb, Mn, Co	0.001-0.04	1992
鉄鋼	通常法	As	0.08	1990
鉄鋼	通常法	sol. Al, insol. Al	0.1-0.3	1991
鉄鋼	通常法	Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Tl	0.004-0.15	1991
鉄鋼石	通常法	Ga	0.13	1987

ニター元素 Au の添加で行った。粒界偏析を起こし
やすい As, Sn, Sb と固溶性の良い Ni, Cr, Co を
検討し, 1mg 試料で ppm オーダーの10元素程度
の定量を可能とした。本研究で使用した JSS CRMs の
高純度鉄 CRMs 等は1mg の使用量でも認証値と良
い一致を安定して与えることが判明した。NIST
CRMs では, 通常, 最小使用量を20mg としている。
本法は① CRMs の最小使用量の確認, ②異同分析,
③高付加価値の新材料分析, ④マクロ偏析の有無,
等に有用である。

2.2 炭化物形成高融点金属分析

ULSI ゲート電極等の電子材料として利用され
る高純度 Mo や原子炉用被覆管材料等に利用され
る高純度 Zr は含有不純物微量元素の物性等への影
響が大きくその定量法の確立が必要とされている。
Mo や Zr は高融点, 高沸点でかつ難解離性炭化物を
形成するため GF-AAS の適用が従来困難と考えら
れていた。そこで目的元素として沸点の異なる Pb
(b.p.1744°C), Mn(b.p.2097°C), Co(b.p.3100°C)
の3元素を選定し, 系統的な検討を試みた結果, 高
原子化効率を得ることを可能とした²⁵⁾。最適測定条
件を表3に示す。Mo(m.p.2610°C), Zr(m.p.1852
°C)の融点を考慮すると以下のことが考察される。
Mo 中 Mn と Pb 及び Zr 中 Pb は Mx が目的元素
と合金化される前の固体状態で原子化される。一方,
Zr 中 Mn 及び Co の場合は, Zr の融解状態で目的元
素が原子化される。しかし, Mo 中 Co は原子化温度
が2700°Cと高温のため Mx と合金化され蒸発しに
くくなるものと推察された。そこで, m.p.の低下を
目的として, Mo 中 Co の定量において Ni(NO₃)₂に
よる Matrix modification を検討した結果, 原子化
温度を2500°Cにすることが可能となった。

本法による LD は, Mo 中では Pb(0.10mg g⁻¹),
Mn(0.05), Co(0.17)であった。また, Zr 中では Pb

(0.09mg g⁻¹), Mn(0.05), Co(0.07)であった。本実
験の検討結果から, Co より b.p.の低い元素であれば
GF-AAS の適用が可能であることが予想される。

ULSI 材料として利用されている高純度 Ta は素
子特性の向上を目的として高純度化が進められてい
る。特に, Na 及び K の低減化は重要であり, それ
らの分析法の確立が強く要望されている。Na 及び
K は F 化合物(NaF:b.p.1704°C, KF:b.p.1505°C)
を形成し, 分子状態で揮散する。そこでこれら F 化
合物の還元性を高めるために灰化時のみ H₂を通気
しところ感度が高くなり, かつ同一黒鉛管による多
数回測定において安定した吸光度が得られた。Ar
気流中で分子吸収を測定したところ, NaF 及び KF
の存在を確認した。H₂を通気した結果分子吸収を消
失することが出来た。本法における LD は Na(0.01
mg g⁻¹), K(0.007)であった。

2.3 高濃度マトリックスからの高効率原子
化法

LD を改良するには固体試料直接分析が望ましい。
しかし, 試料の不均一性及び検量法等の問題がある。
一方, 測定時に高濃度試料溶液を用いることにより
LD の向上が期待され, 発展的には固体試料直接分
析における検量法の解決の可能性も考えられる。以
上の観点より, Mx 元素として Fe(m.p.1535°C/b.
p.2750°C)を用い, 定量元素として蒸気圧の異なる
Cd(321/765°C), Tl(302/1457°C), Ni(1455/2732°C),
Pd(1554/3167°C), Pb(327.5/1744°C), Mn(1244/
2097°C), 及び Co(1494/3100°C)を選定して高濃度
Mx からの高効率原子化を系統的に検討した²⁶⁾。蒸
気圧の高い Cd では Fe 濃度が増加しても感度及び
LD は Fe 濃度に比例して向上し, かつ精度にも影響
が見られなかった。高濃度 Fe 溶液の LD を表4に
示す。蒸気圧がほとんど Fe と同じ Ni 定量において
は, Fe 濃度が5g l⁻¹に対し40 g l⁻¹では LD は4倍程

表3 最適測定条件

			Pb	Mn	Co
灰化	Temp. (°C)	Mo	400	500	400
		Zr	600	400	1000
	Ramp time (s)		20	20	20
	Hold time (s)		20	20	20
原子化	Temp. (°C)	Mo	1700	2300	2500
		Zr	1500	2100	2500
	Ramp time (s)		0	0	0
	Hold time (s)		4	6	7

表4 高濃度鉄溶液試料における検出限界

元素	Fe(g l ⁻¹)	感度 (pg)	検出限界 (ppm)
Cd	5	0.4	0.009
	40	0.5	0.001 ₂
Tl	5	21	0.20
	40	30	0.04
Ni	5	11	0.06
	40	26	0.015
Pb	5	28	0.35
	40	46	0.09

度の向上であった。尚、Mx が高融点の Zr (1857/3578°C) 及び Mo (2610/5560°C) の場合も同様な結果

が得られた。これらの結果から原子化機構を考察した。

3 ICP 発光分析

ICP-AES は微量成分のみならず主成分分析にも有用である等の多くの優れた利点を持つ。高分解能エッセル型分光器の適用、CCD (Charge Coupled Device) 及び CID (Charge Injection Device) の 2 次元固体検出器の搭載等が加速されているが、分析線選択、スペクトル干渉等の点でも有利である。多分析線分析 (multiple line analysis) も可能となり、古いアーク発光分析の方法論が再び脚光を浴びようとしている⁹⁾。新しい発展と共に、ICP-AES の多機能性、信頼性、比較的安価等の利点は原子スペクトル分析に新展開をもたらす可能性がある。

3.1 高感度化と高機能化

3.1.1 縦軸方向観測 ICP 発光分析

測光条件の最適化は第一の検討課題であり、重要パラメーターは観測高さ、プラズマ出力及びキャリ

アーガス流量等で、これらが相互に影響しあう。End-on により光量の増加と共にプラズマ周辺の発光 (Ar 再結合、分子発光等) の観測系への導入が低減され、SN 比の向上が期待される。更に、プラズマ条件の最適化が容易になることも考えられる。

装置は京都光研製高分解能 ICP 発光分析装置 UOP-2 MARK II を使用した。プラズマトーチを End-on または Side-on にコンピュータコントロール出来るように改造した。波長変調高次導関数法によるリアルタイム BG 補正が行われる。

波長 210nm~770nm の範囲の 24 元素を選んで双方同一の実験的条件で比較検討した。End-on では感度の著しい増加が見られた。BEC 及び BG ノイズは全元素が改善された。LD は表 5 に示ように 5~25 倍向上し、0.10 mg l⁻¹ における RSDs は 3% 以下と良好であった⁹⁾。

表 5 検出限界の比較

元素	検出限界 $\mu\text{g l}^{-1}$		比
	End-on	Side-on	
Zn	3.0	16	5.3
Sb	30	540	18
Cd	0.81	6.0	7.4
Co	2.2	23	10
As	29	315	11
Ni	4.6	34	7.4
B	1.6	2.2	1.4
Mn	0.81	4.8	5.9
Fe	4.2	11	2.6
Cr	0.87	5.9	6.8
Mg	0.063	0.30	4.8
V	0.99	3.1	3.1
Ga	16	95	5.9
Be	0.075	0.30	4.0
Ca	0.48	9.9	21
Cu	1.3	4.7	3.6
Ag	0.81	5.7	7.0
Mo	0.72	11	15
Al	2.7	26	9.6
Sr	0.018	0.17	9.4
U	12	300	25
Ba	0.21	1.4	6.7
Na	3.3	34	10
K	35	345	9.9

3.1.2 時間分解/加熱気化導入/ICP 発光分析

ネブライザー方式は試料溶液の導入効率が低い。一方、加熱気化 (ETV) 法の導入効率は 70% 以上である。しかし、ETV 法のプラズマへの試料導入は、ネブライザー法と異なって非連続的である。そのため、スペクトル線強度を最も効率的に測定するためには時間分解法が有効であることが考えられる。本研究¹⁰⁾では、測光法に I (強度) - T (時間) - λ (波長) の時間分解法を適用し、ETV/End-on/ICP-AES によりどこまで高感度化・高機能化を達成出来るかを追求した。強度と波長の 2 次元信号 (I- λ) が時間 (T) 軸に対して記録される。

I-T- λ 測光法により 3 次元のシグナルプロファイルを得るが、そのうち I- λ プロファイルは 50 点測定法で行い、1 回の測定には 10ms を要する。20 回測定 of データを平均し、I-T の T の分割は 40 個である。いずれの対象元素も、これらのパラメータを一定とし、波長変調幅を最大変調幅の 80% とした。

対象元素は、m.p. と b.p. の差の大きい元素 (Fe, Al)、及び小さい元素 (Mn, Cr) を選択し気化特性を検討を行った。炉剤には m.p. 及び b.p. が高く、昇温速度が大きく、かつ耐久性のある W ボートを使用した。測光法は図 1 に示す。その結果、LD は表 6

に示すように ICP-MS のオーダーに接近した。蒸発物質の化学種を EPMA で同定した。

(1) W ボート中不純物鉄と試料溶液中鉄の時間分解：添加した Fe とボート中に含まれる不純物の

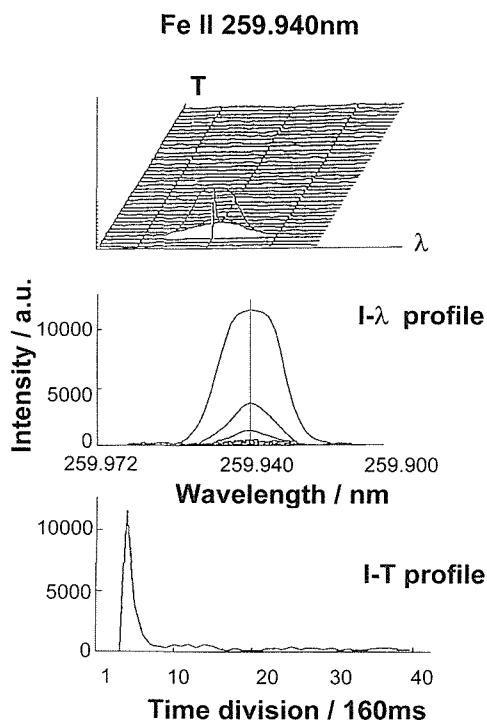


図 1 I-T-λ プロフィール

表 6 ETV/時間分解/ICP-AES の検出限界

元素	縦軸観測	本 研 究		ICP-MS
	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	pg	$\mu\text{g l}^{-1}$
Mn	0.81	0.074	1.5	0.06
Fe	4.2	0.16	3.2	0.6
Cr	0.87	0.034	0.7	0.06
Al	2.7	0.11	2.2	0.04

Fe のピークの出現時間が明瞭に分離された。これは後者が蒸発エネルギーの他に拡散エネルギーを必要とし、それが時間差となって現れることに起因すると考えられる。ボート中の不純物の除去には空焼きを多数回行う必要があり、炉材の寿命に影響する。時間分解法を用いれば、影響がなくなる利点がある。

(2) Fe 中 Al の時間分解：Al I 309.271 nm (AlCl_3 ; b.p. 182°C) と Fe 309.278 nm ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b.p. 280°C) の波長差は 0.007 nm である。図 2 に時間分解法と従来法の検量線を示す。LD ($n=10$) は 2.4 mg l^{-1} 、また $\text{Al} 70 \text{ mg l}^{-1}$ の RSD は 10.1% であった。Side-on ではこのような微量域の分離は非常に困難で、End-on の効果が良く現れている。

(3) Mo 中の Mn の時間分解：Mn II 259.373 nm (MnCl_2 ; b.p. 1190°C) と Mo II 259.371 nm (MoCl_5 ; b.p. 268°C) の波長差は 0.002 nm である。I-T 曲線は図 3 に示すように Mo と Mn の分離が極めて明瞭であった。

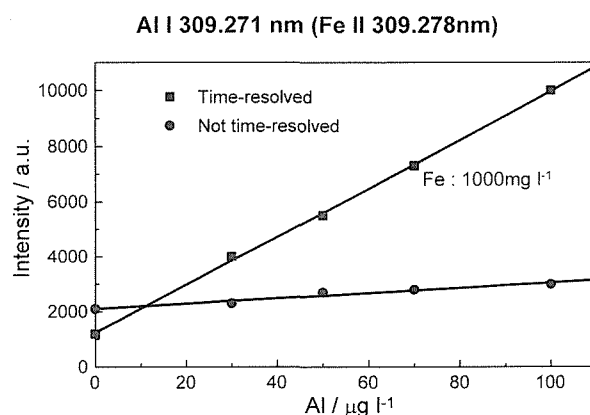


図 2 鉄溶液中アルミニウムの検量線

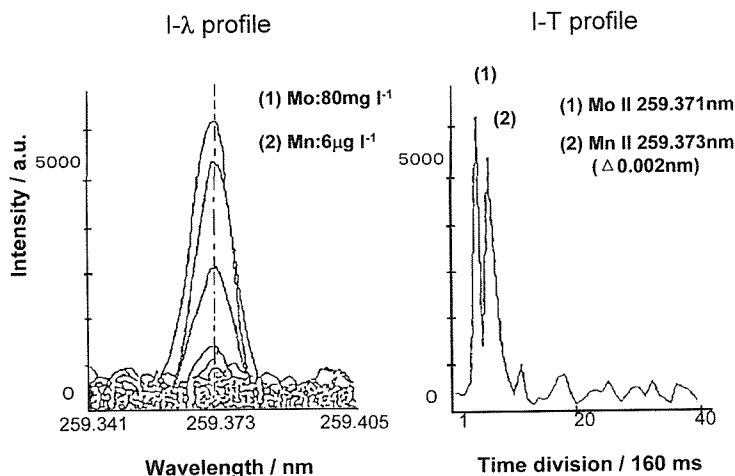


図 3 モリブデン溶液中マンガンのプロフィール

3.1.3 フローインジェクション法による高純度鉄中超微量硫黄の定量

高感度測光法の手段として試料導入の高効率化がある。その観点より、FI/ICP-AES について検討した。本法の FI は系に Mx 元素からの分離・濃縮系（酸性アルミナマイクロカラム）が組み込まれているため、濃縮率が高く、かつマイクロインジェクションにより導入効率が向上する。要望の高い高純度鉄中 sub ppm の S 定量に適用する為に研究を行った。LD が $0.3\mu\text{g g}^{-1}$ の高純度鉄中高感度 S 定量法を開発した⁶⁾。

3.1.4 希土類元素中希土類元素の定量

ICP-AES においては、分光干渉が重要な問題である。ICP の高温プラズマは難解離性元素を解離、励起させるため、REEs の定量に有利である。REEs は元素相互の化学的性質が極めて類似しているため、相互分離が困難であるばかりでなく、非常に多数の発光線を持つためスペクトル干渉により、正確な定量値を得るのは、化学分析の中でも最も難しい元素に属する。この問題点解決のために、高分解能エッセル型分光器の適用と、波長変調・高次導関数法によるリアルタイムの BG 補正について検討した。Mx 元素として、軽 REEs は Y と La、中 REEs は Gd、重 REEs からは Yb を選択し、微量 REEs 16 元素定量の最適波長の選択を始めとする各種基礎的条件を系統的に検討した。その結果、化学分離操作なしで定量出来る、分光干渉補正の少ない方法を開発した¹⁸⁾。LD は $0.00\text{n}\sim 0.0\text{n mg g}^{-1}$ である。

3.2 金属分析

ICP-AES は、多くの利点より AAS と共に材料分析で不可欠な手段である。Mx 元素からの簡単な操作による分離濃縮は高感度化、高精度化に効果がある。この観点より、各種シリサイド (FeSi_2 , MoSi_2 ²⁷⁾, VS_2 ²⁸⁾) 及び SiC ²⁹⁾ の高感度分析に陽イオン交換分離法を併用し、GF-AAS と ICP-AES を適用し定量法を開発した。これらを表 7 に示す。いずれも、高純度 Fe、Mo 及び V の分析にも適用出来る。また、高純度 Mo 及び MoO_3 分析において、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沈分離/ICP-AES により、Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zn, Zr の定量法を確立した³⁰⁾。

ICP-AES において試料導入法の研究は重要なテーマである。水素化物発生-ICP-AES は、高感度多元素同時定量法を可能とする。Mo 中 As, Bi, B, Sb, Se, Te について定量法を検討した⁷⁾。水素化物発生

装置の改良を行うと共に、Mo Mx からの分離に $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沈法を適用し、各種実験条件を検討した。Mo 中不純物の干渉を補償するために標準添加法を採用した。本法の LD は As ($0.2\mu\text{g g}^{-1}$), Bi (0.7), Sb (2), Se (0.5), Te (2) であった。

Ni 基及び Co 基超耐熱合金は組成が複雑で日常分析法において操作が煩雑で時間がかかり精度・正確さに問題がある。HF で試料を分解し、耐 HF 溶液導入システムを用い、スペクトル干渉を数値補正する方法を確立した⁸⁾。

スペクトル干渉が大きい元素について陰イオン交換樹脂を用いて単独もしくはグループに連続的に分離する方法を検討した³¹⁾。主成分及び少量成分 (Ni, Co, Cr, Al, W, Ta, Ti, Mo, Nb, Fe, V, Mn, Cu, Zr) のスペクトル干渉の補正を必要としない定量法を確立した。フローチャートを図 4 に示す。

内標準元素として Mg を用いた。測定溶液の調製は、第 1 分類 (Ni, Cr, Al, Co, Fe, Mn, Cu, V 等) の溶出条件と吸着元素 (Ti, W, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta 等) の挙動を調べ、HF 2.2M とした。第 2 分類にはスペクトル干渉を考慮して (Ti, W, Cr, Hf) の 4 元素を分離した。スペクトル干渉が大きいので第 3 分類に Nb、第 4 分類に Mo、第 5 分類に Ta を単独に分離した。流出及び溶出液は 1-2ml 程度まで濃縮し、各元素の化学的安定性 (2 週間以上) 及び ICP-AES 測定条件を考慮して測定溶液の調製を行った。第 1 分類では HClO_4 5ml を加えて白煙処理、第 2 分類では 20% クエン酸溶液 1.5ml, HF 1ml 及び 4% H_3BO_3 20ml, 第 3 分類では HF 1ml と 4% H_3BO_3 20ml, 第 4 分類では HCl 5ml, 第 5 分類では HF 1ml と 4% H_3BO_3 20ml を加えて内標準溶液 ($\text{Mg}: 0.1\text{g l}^{-1}$) を 10ml 添加した。本法により Ni, Co 基超耐熱合金試料の分析所要時間が大幅に短縮され、Ni 基 IN-738LC, Co 基 NBS CRM 168, その他の耐熱合金試料に対する本法による分析値は認証値と良い一致を示し、かつ精度も良好であった。更に、本法は他の特殊合金への適用も可能である汎用性のある方法である。

3.3 スパークアブレーション(固体試料直接分析)

固体試料直接導入法の研究として、低圧スパーク放電 (AG) により金属試料をエアロゾル化し、輸送管によりエアロゾルサイクロンを通しプラズマに試料粒子を導入する方法を検討し、低合金鋼⁴⁾, 高速度鋼⁴⁾, ジルカロイ⁵⁾, Ni 基超耐熱合金³²⁾ 等の分析に良好な結果を得た。

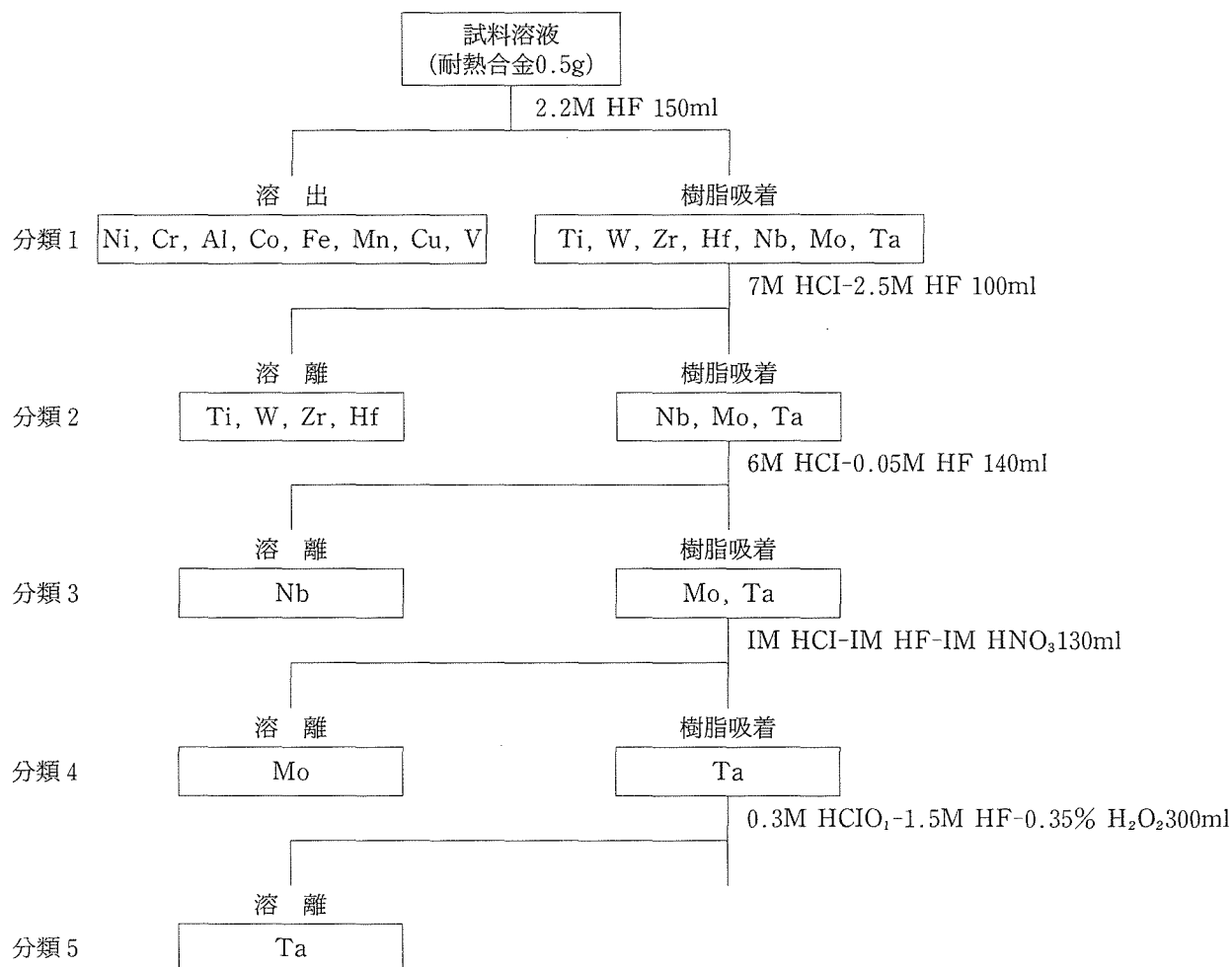


図4 分析操作

3.3.1 低合金鋼

Ar 流量を増加すると発光強度は急激に減少した。これは Ar 流量の増加によるプラズマ温度の降下、及びプラズマ内での試料粒子の滞留時間の減少による励起効率の低下に起因すると考えられる。各元素の定量値の再現性は良好であった。

低合金鋼 NBS CRMs 1161~1168, JSS CRMs 150-6~155-6 (Co, Ni, Si, Mn, Cr, Cu, P, S, As, Mo, V, Nb, Ti, Zr, Al) について分析精度を求めたところ良好な結果が得られた。

3.3.2 高速度鋼

輸送管が長くなると管内壁に付着する試料粒子量が多くなった。特に、W は輸送管内における選択的

付着及びサイクロン内での選別落下の現象が見られた。検量線用試料も同様な影響を受ける為、実際分析に際しては問題はなかった。

高速度鋼中の V の検量線を図 5 に示す。SD-AES による検量線では NBS CRMs D837 (V:3.04%), D840 (V:2.11%) が検量線の下側に大幅にはずれたが、ICP-AES では直線上に乗っている。同様な現象が W の検量線でも見られた。原因解明の為、金属組織を EPMA で観察した。異常値を示した試料 (D837, D840) の 2 次電子像は粗大な炭化物の存在を示した。CK α 線像と VK α 線像は明らかにそれと対応し、V 炭化物の偏在を示した。一方、他の試料は特に粗大な炭化物の存在もなく、全体として発光分析的には均一な試料と考えられた。金属組織の違い

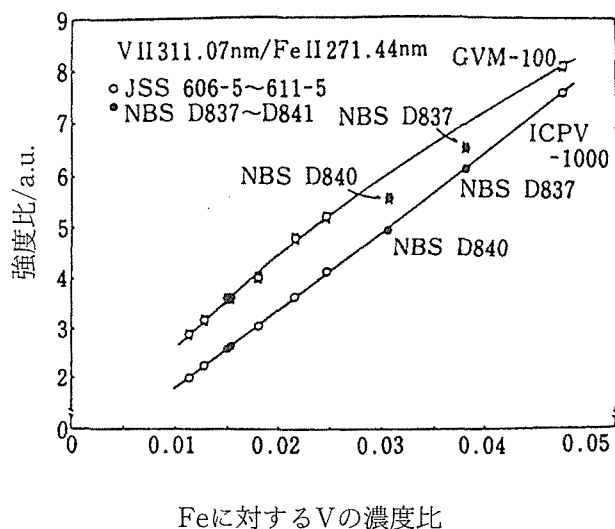


図5 バナジウムの検量線

が一因と思われるが、ICP-AES はこのような組織の影響がない。励起にかかわるプラズマ容積の違いに起因していると考えられる。

高速度鋼 NBS CRMs D837, D838, D840, D841, に比較し ICP-AES の方が良好な結果を与えた。

3.3.3 ジルカロイ

Zr 合金は軽水型原子炉の核燃料被覆管として使用され、原子炉材料として重要な合金である¹⁰⁾。Zr 合金中の Sn, Ni, Fe, Cr, Nb, Mo, W, Co, Si, Mn, Hf, Cu, Ti 等の分析を検討したところ日常分析として十分使用出来る良好な結果を得た。

試料粒子をプラズマ中に導入せずに AG 関係の Ar 流量を変化させ、各元素の BG の発光強度を測定した。Ar 流量を減少させると BG の発光強度は急激に増加した。これは Ar 流量の減少によりプラズマ温度が上昇したものと考えられる。

実際にプラズマ中に試料粒子を導入して各元素の発光強度を測定した結果、Ar 流量の減少と共に発光強度は急激に上昇した。この現象はプラズマ温度の上昇と Ar 流量の減少によるプラズマ中の試料粒子の滞留時間の延長の二つの理由が推定された。

また、Ar 流量 11 lmin^{-1} と比較して 5 lmin^{-1} における発光強度が大きいのはプラズマ中に導入される試料粒子量の変化によることも考えられた。Ar 流量を変化させて、プラズマ中に導入される試料粒子を捕集し秤量した結果、 5 lmin^{-1} で $24 \mu\text{g}$ 、 8 lmin^{-1} で 26

μg 、 11 lmin^{-1} で $24 \mu\text{g}$ と Ar 流量が変化してもほぼ一定であった。以上の結果、発光強度が 5 lmin^{-1} の方が大きいのは、プラズマ温度の上昇と、試料粒子のプラズマ中での滞留時間の延長により試料粒子の励起効率高くなったことを示すものと考察した。

Ar 流量変化が検量線にどのように影響するかを、一例として Hf の検量線について図 6 に示した。10s 積分で、キャリアガス流量を 2.5 lmin^{-1} と一定にし、加速ガス流量を変えることにより全 Ar 流量を変化させた。 5 lmin^{-1} では良好な検量線が作成されたが $13, 11, 8 \text{ lmin}^{-1}$ では検量線作成が不可能であった。Mo, W についても 5 lmin^{-1} で良好な検量線が作成された。

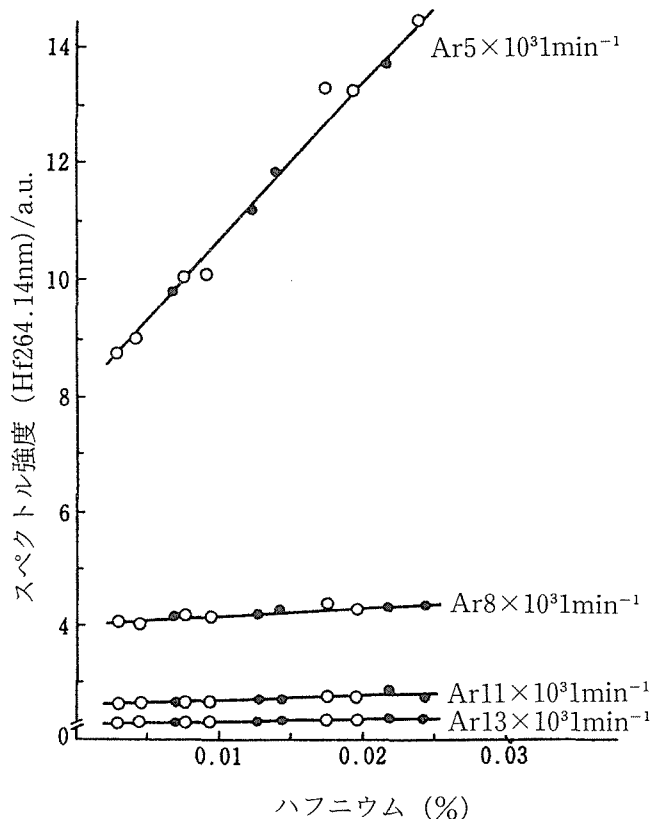


図6 アルゴンガス流量の変化によるハフニウムの検量線への影響

●JAERI; ○NBS CRMs : 定時間積分; 10s
キャリアガス (Ar) ; $2.5 \times 10^3 \text{ lmin}^{-1}$

4 蛍光 X 線分析

Mx 効果の補正に de Jongh の「理論 α 係数法」及び「FP 法」の適用による研究を行った。

理論 α 係数補正法を金属直接分析としては、Ni 基合金³³⁾、及び Ti 合金³⁴⁾、ガラスビード/XRF としては含 Nb スラグ³⁵⁾、Ni 基合金³⁶⁾、Ti 合金³⁷⁾、及び酸化物超電導体³⁸⁾に適用し良好な結果を得た。

FP 法は最小限 1 個の多元素 CRMs で分析可能という利点がある。自家製多元素基準試料を作製し、Ni 基合金³³⁾及び Ti 合金²⁴⁾分析に適用し良好な結果を得た。また、ガラスビード法による Ti 合金³⁷⁾分析においても 1 個の検量線用ガラスビード試料により良好な結果を得た。

ガラスビード法は試料形状が一定の必要がなく、検量線の作成が標準溶液で調製出来る利点がある。本研究では、試料を酸で分解し、蒸発乾固後加熱し一部分酸化した塩の状態で良好なビード試料を作製可能とした。更に、希釈率の低下による感度低下を防ぐことを試みた。例えば深海底質土分析³⁹⁾では、試料 2 g に融剤 0.4g で良好なガラスビードの作製を可能とした。従来、ガラスビード法は 10 倍希釈等が行われ、希釈率を高くすることにより Mx 効果がなくなるという考えで補正せずに定量がされていた。著者らの研究では補正を行うことで、湿式化学分析の精度及び正確さに匹敵する各種分析法を確立した。酸化物超電導体の研究では少量試料でガラスビード ($\phi 12\text{mm}$) の調製を可能とする Pt-5% Au 融解鋳込み兼用型ルツボを新たに考案した。La 系、Y 系、Bi 系、Tl 系及び Nd 系酸化物超電導体の 13 元素の定量法を確立した。毒性が強く、b.p. の低い Tl_2O_3 を含む Tl 系超電導体では 400°C という低温でガラスビード試料を調製可能とした。

XRF 装置はフィリップス社製 PW1400 型、X 線管球は Rh 対陰極を使用した。ガラスビード作製装置は竹田理研製 TR-1000S 型を使用した。

4.1 ガラスビード法

4.1.1 スラグ分析

製鋼プロセス研究における反応解析には溶鉄及びスラグの性質を把握する必要がある。特に高品位鋼の製造及び有価金属の回収という目的での銑鉄の精錬においては、目的元素の溶鉄からスラグへの移行

率及びスラグからの回収率の向上という観点から最適条件を求める為に、スラグ中の諸成分の正確・迅速な定量法の確立が要望されていた。スラグ試料では諸成分の種類や含有量が広い範囲にあり、検量線作成に要する CRMs もかなりの数になる。更に、共存元素の補正係数を算出する時間を要するために迅速な分析が困難な場合が多い。

本研究においては、Mx 効果の影響を軽減するのに有効な試料調製法としてガラスビード法、検量線作成には酸化物合成試料、また正確な分析値を得るために内標準法を併用した理論 α 係数を用いる補正定量法⁴⁰⁾を適用し、Nb 含有スラグ中の Nb_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO の 7 成分の定量について検討した。

スラグ試料はステンレス製乳鉢の自動粉碎機で粉碎し、磁着分を除去した後、粒度を約 $63\mu\text{m}$ 以下とした。実験に使用したスラグ試料は Nb 含有スラグ、高炉スラグ、転炉スラグ及び真空アーク脱ガス処理スラグである。ガラスビード試料は分析試料に融剤として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、はく離剤として KBr 及び Fe、並びに Nb の内標準元素として Co_2O_3 及び MoO_3 を添加し、約 1080°C で融解し作製した。

Mx 効果の影響を補正する理論 α 係数の効果を調べるためにスラグ CRMs 7 個を分析し、補正の有無による正確さ (σ_a) を比較した結果、いずれの成分も補正の効果が顕著に見られた。

4.1.2 Ni 基超耐熱合金

Ni 基超耐熱合金は高温ガス炉や高効率ガスタービン用材料として種々の合金が設計開発されている。タービン翼材を中心とした分野では、超急凝固法等の粉末製造技術と Gatorizing 法、HIP 法等の高密度化技術の進歩により、また、分散強化型合金では Mechanical Alloying 法が開発され、高性能な材料が多数開発されており、これらの材料の合金粉を精度良く、迅速に定量する分析法が必要とされていた。

試料 0.2g を白金ルツボにはかりとり、 $\text{HF} 5\text{ml}$ 及び $\text{HNO}_3 1\text{ml}$ を加え、加熱分解後、蒸発乾固する。熱板上 (約 500°C) で 30 分間加熱し $\text{Li}_2\text{CO}_3 2\text{g}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 4\text{g}$ を加え、ガスバーナ (約 900°C) で 5-10 分間加熱溶融する。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 4\text{g}$ を追加し完全に溶融し、

ガラスビード試料とする。検量線は各元素の標準溶液を白金ルツボに段階的に添加し合成標準ガラスビード試料を作製した。重なり補正が必要な Zr, Nb, Mo, Ta 及び W については 2 元素 (Ni-X) のガラスビード試料を作製求めた。

試料分解、乾固及び溶解過程での揮散、損失の影響を Mo, W について調べた。Mo の揮散、損失は認められなかったが、W は添加量が増加すると回収率が若干減少したが、実用合金の濃度範囲外であり無視出来るものと判断した。理論 α 係数を用いる補正により正確さ (σ_d) が向上した。Ni 基超耐熱合金 NBS CRM 349 のチップ試料を用いて繰り返し精度を求めた結果、含有量の少ない Fe 及び Zr を除いては、いずれも RSD は 2 % 以内と良好であった。Ni 基超耐熱合金 NBS CRMs 864, 865, 349 及び BAS CRM 345 中の 8 元素を定量したところ、認証値と良く一致した。本法を用いて実用 ODS 合金粉及び RSR 合金粉の定量を行い、化学分析値と比較したところ、いずれの元素も良い一致を示した。

4.1.3 Ti 合金

比強度が高く宇宙、航空機用材料として理想的な特性を備えている Ti 合金の開発過程では、少量の粉体や切削片等を分析する必要がある。合金添加元素の種類と量は材料の特性を大きく支配することから、正確で精度良く迅速に定量する分析法の確立が望まれていた。そこで、粉体及び切削片の試料調製法としてガラスビード法の適用について検討した。

融剤は $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用い Li_2CO_3 20% の添加が最も効果的であった。乾固温度と時間は $300^\circ\text{C}/30\text{min}$ が比較的揮散が少なく、融解時の回収率は各元素とも 99.8% 以上であった。Sn 含有 Ti 合金の非晶質化には最も少量でガラス化出来る GeO_2 が最適であった。Ti 合金標準試料 (切削試料) を用いて FP 法及び理論 α 係数法を比較したところ、FP 法も理論 α 係数法に匹敵する定量値が得られ認証値とも良く一致した。分析精度 (RSD) はいずれも 1.5% 以下と良好であった。実用 β 型 Ti 合金の定量を行い化学分析値と比較した結果良い一致を示した。

4.1.4 酸化物超電導試料

酸化物超電導体は金属元素の組成比が超電導特性を大きく左右することから、正確で精度の良い迅速に定量出来る少量試料による主成分分析法の確立が望まれていた。特に、Tl 系超電導体中の Tl は人体への毒性が強く、かつ、比較的低温で蒸発するため、

揮散による環境汚染の問題もあり、従来はガラスビード化が困難であった。そこで、融剤を種々検討し、揮散、損失の無いガラスビード試料を作製することを可能とした。

Tl 系酸化物超電導体を溶融すると Tl は約 300°C から揮散する為、ホウ酸系 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ m.p.: 843°C , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ m.p.: 741°C) 融剤によるガラスビード化は不適當であることがわかった。種々の融剤、助剤と量の最適条件を検討した。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 12% を含む $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ を用いると 400°C という低温で揮散、損失のないガラスビード試料を調製することが可能となった。また、Bi 系超電導体は LiOH 15% を含む $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Y 系及び La 系超電導体は Li_2CO_3 20% を含む $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Nd 系超電導体は Li_2CO_3 10% を含む $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が最適であった。新たに設計した Pt-5 %Au 融解鑄込み兼用形ルツボは、少量試料 (10mg) を約 3 分間でガラスビード試料を調製することが出来、迅速性が一段と向上した。各元素の回収率は 99% 以上であり、その RSD は 1 % 以内と良好な結果が得られた。

4.2 固体試料分析

4.2.1 Ni 基超耐熱合金

Ni 基超耐熱合金の固体試料の直接 XRF は迅速性の点から望ましいが、CRMs が十分に整備されていない。そこで、自家製基準試料の作製及び共存元素補正法の検討を行った。高周波溶解遠心鑄造法で基準試料を作製し、理論 α 係数を用いる補正法を適用し、補正の正確さ等を JIS 補正法¹⁾と比較した。Ni 基合金分析では NBS, JAERI 及び自家製基準試料の 8 個を用いた。

理論 α 補正係数の効果を検量線作成用標準試料 8 個を用いて、各元素の補正の有無による定量値の σ_d を比較した。各元素とも理論 α 係数を用いる補正により正確さが向上し、特に Cr, Fe 等の主成分元素では顕著であった。JIS 補正法との比較を行ったところ、Cr を除いて本法の正確さが優れていた。Ni 基超耐熱合金の定量を行い、化学分析値と比較した結果両者はよく一致し、RSD も微量の Al を除いて 0.25-1.27% と良好であった。

4.2.2 Ti 合金

Ti 合金等も耐熱性や強度等の特性を向上させる目的で種々の合金元素が添加された新しい合金が開発されており、これらの材料分析に対しても市販の CRMs は整備されていない。そこで、プラズマ電子

ビーム(PEB)溶解法で基準試料を作製しFP法による補正を検討した。FP法で用いるCRMsの認証値の正確さ及び均一性は分析結果に大きく影響する。PEB法で作製した基準試料の均一性試験をSD-AESで調べた。基準試料5個所を測定して得られた発光強度のRSDは市販Ti合金CRMs9種を測定して得られた発光強度のRSDと同等であり、かつ深さ方向での偏析も認められず、基準試料として使用出来るものと判断した。この基準試料の化学組成はJIS法及び日本チタン協会(TIS)法に準拠して求めた。X線管球についてAu管球とRh管球の感度

比(S Au/S Rh)を比較したところ、Au管球はAlについては0.28と大きく減少したが、V, Cr, Fe, Snについては約2倍の感度が得られた。重なり補正ではVK α 線に対するTiK β 線、及びCrK α 線に対するVK β 線について調べ、独自の補正式を提案した。VとCrが共存する試料においても十分満足する結果が得られた。蛍光X線強度が弱いAlを除いてRSDはほぼ1%以内と良好であった。Ti合金の定量を行い化学分析値と比較した結果いずれの元素も良く一致した。

5 グロー放電質量分析

GD-MSはグロー放電で生成する希ガスイオン(通常はArガス)の衝突により、陰極(試料)物質がスパッタされ、主として負グロー領域でイオン化されたイオンを質量測定する。このような原子化、イオン化機構のため安定したイオンビームが得られ、かつ、多価イオンの生成が少なく、質量スペクトルも比較的単純である。また、異なるMxにおいて元素間の感度差が1桁以内であり、超微量成分の標準試料が整備されていない材料分析には特に有望である。しかし、放電パラメータとイオン収率の関係、正確な定量値を得るために必要な相対感度係数(RSF)、種々のスペクトル干渉などについていまだ未解決の問題が多くデータの蓄積が必要である。

そこで、GD-MSの利点を生かし、金属REEsの高感度超微量分析を検討すると共に、スペクトル干渉とその補正法についての基礎的検討を行った。イオンの検出にはFaradayカップ及び Daly フォトマルチプライア・イオン計数器を併用した。質量分解能(5%valley; $M/\Delta M$)は6,000以上になるように調整した。

5.1 金属希土類元素分析

電子、磁性、光学材料などの先端材料としてREEsが利用され、更に新機能の発現を目指して高純度化の研究が進められている。そこで、金属REEs試料(La, Pr, Nd, Cd, Tb)中のREEsを含む微量不純物元素の定量法を検討した¹⁷⁾。

放電電圧とMxイオンビーム強度並びにMxイオンビームに対する各元素のイオンビーム強度比(Ion Beam Ratio: IBR)との関係の一例を図7に示す。Si, Feなどの不純物元素はREEsと異なる挙動

を示した。表7には一例として金属La分析におけるLDを示す。Ceについては最大同位体存在比を有する¹⁴⁰Ceには¹³⁹LaI^Hの大きな干渉が確認され、¹⁴²Ceを測定し、同重体¹⁴²Ndの補正を行うことにより定量を可能とした。複数の同位体測定を行い、種々のスペクトル干渉について詳細を検討を行うことにより金属REEs中の微量REEs定量法を確立した。

表7 金属La分析の検出限界

元 素	m/z	(a ng g ⁻¹) 検出限界
Mg	24	1.2
Al	27	1.4
Si	28	3.5
P	31	0.4
S	32	0.8
Ca	44	66.1
Sc	45	0.5
Fe	56	3.2
	57	9.7
Y	89	1.2
Pr	141	7.8
Ce	142	9.2
Nd	143	6.1
	146	5.5
Sm	147	3.6
Eu	151	0.5
Gd	157	7.8
	158	67.6
Tb	159	1.2
Dy	161	2.3
	162	1.1
Er	166	0.7
Tb	174	3.5
Lu	175	0.5
Hf	180	1.3

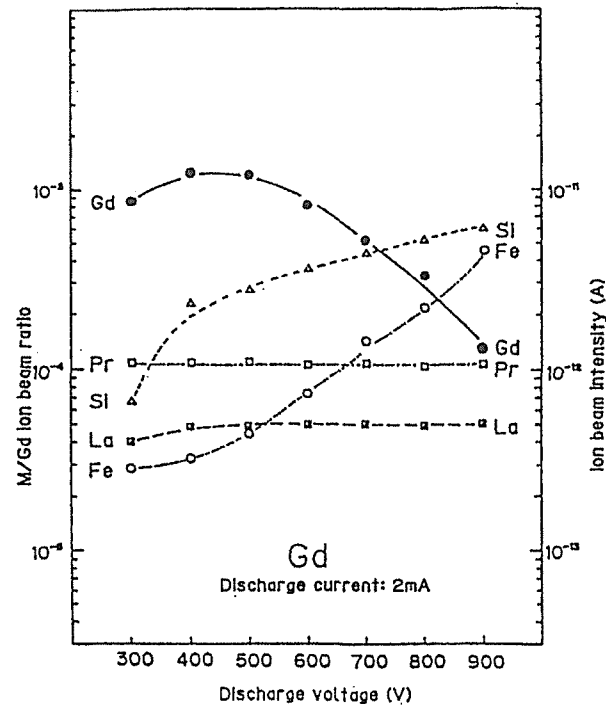


図7 放電パラメータとイオンビーム強度及びIBRとの関係

6 スパーク放電発光分光分析

6.1 高周波誘導溶解遠心铸造による機器分析用試料調製法

SD-AES や XRF 法は金属分析において不可欠な方法で迅速性、能率性、作業性等の面で優れている。しかし、試料は一般に一定形状を必要とし、線材、切削片、小片ブロック等は不適である。

これらの問題点解決のために、従来、溶液法、成型加圧法、再溶解法等が研究されてきた。再溶解法としてはアーク溶解法や高周波溶解法が研究されていた。高周波溶解遠心铸造装置は溶湯を迅速に冷却出来るため、SD-AES 適する白銹化された銹鉄試料の調製も可能である。また均一性に優れる等種々の利点がある。高温で急冷するため炭化物を形成することなく、より良好な試料が作成されることに着目し、機器分析に不可欠な検量線用標準試料の調製等の研究を行った。その結果、電解鉄希釈再溶解法、検量線用試料調製法、及び高合金鋼機器分析用試料調製法の成果を得た。

実験に用いた再溶解装置はフィリップス社製高周波誘導溶解遠心铸造機 PV-8910形である。SD-AES 装置は島津製作所製真空型カントレコーダー GV-200形及び GVM-100形(励起源 High Speed Source

Unit SG400II, 記録計 RE7) で XRF 装置はフィリップス社製 PW1210型及び PW1410型である。

6.1.1 電解鉄希釈再溶解法

高濃度成分を含む適切な標準試料がない場合とか、一定形状に満たない少ない試料の場合に、電解鉄で希釈溶解して試料調製が出来れば好都合である。そこで、各種高合金鋼を対象として検討を行った。また、Ni 基铸造合金を電解鉄で希釈し、鉄基として分析する方法も試み良好な結果を得た。高速度鋼(JSS CRMs 602-2)を電解鉄で希釈溶解して測定した。理論通りの直線関係を示し希釈率1への外挿も認証値と良い一致を示した。しかし W, V, Mo は、図8に示すように希釈率の増加と共に低値を示した。Ni 基铸造合金を電解鉄で希釈した試料の分析結果も、Ni と Cr は良好な直線関係を示したが、Nb は希釈率の増加と共にかなり低値を示した。これらの低値を示した元素のうち、V, Mo, Nb を XRF で測定したところ、満足すべき値を示した。この問題点説明のために SD-AES における近接線の影響について検討した。日本鉄鋼 CRMs の 2 元系合金試料(JSS CRMs FXS 301~385)を用いて測定波長における

他元素の影響の補正式を求めた。これは田中ら⁴²⁾の補正式と異なり、何ら近接線の影響のない検量線を使用して定量する際の補正式を意味する。影響をおよぼす元素は、測定波長の±0.06nm 以内に近接線を持つものがほとんどである。

この補正式を基にして標準試料の標準値に対して補正値を求め、それを用いて検量線を作成し、問題となった元素のデータの再処理を行った所、勾配 1 の直線によくのることが判明した。

電解鉄希釈再溶解法を用いて、高速度鋼，ステンレス鋼，耐熱超合金，Ni 基鑄造合金及び研究用鋼の 10Ni-8Co-2Cr-Mo 鋼と 13Ni-3Mo 鋼を分析した。ステンレス鋼と Ni 基鑄造合金の結果を表 8 と表 9 に示す。後者においては，電解鉄で希釈することなしに通常の再溶解法に従って試料を作製した分析結果も示した。Al, Ti, Zr 等もかなり良い結果を示していることは興味深い。

表 8 ステンレス鋼電解鉄希釈溶解試料の分析

試料	元 素 (値, %)	分析結果	
		1 : 2	1 : 3
JSS651-1	Mn (1.78)	1.78	1.72
	Ni (8.86)	8.90	8.89
	Cr (18.65)	18.6	18.6
	Co (0.23)	0.22	0.22
JSS652-1	Mn (1.94)	1.95	1.93
	Ni (11.81)	11.9	11.9
	Cr (17.41)	17.9	17.7
	Mo (2.46)	2.42	2.45

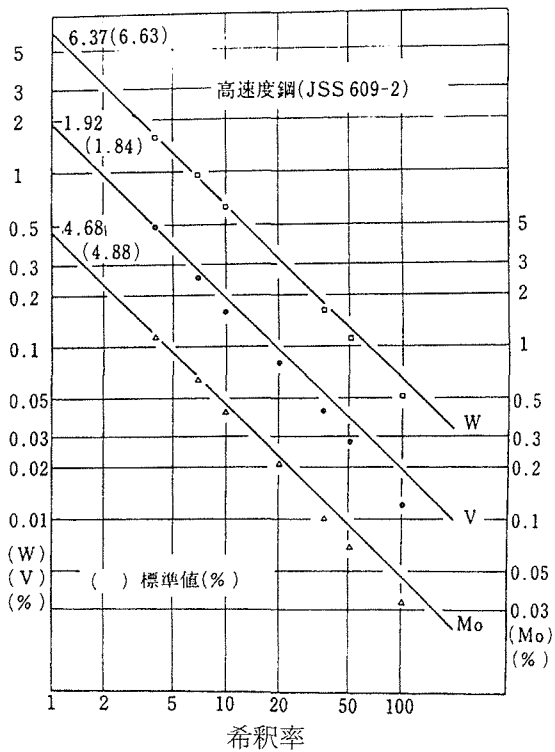


図 8 通常の発光分光分析による高速度鋼電解鉄希釈試料中タングステン、バナジウム、モリブデンの定量

6.1.2 検量線用試料調製法

SD-AES において、しばしば適当な検量線用試料が得られず、湿式化学分析に頼らざるを得ない場合がある。そこで、確立された電解鉄希釈再溶解法により検量線用試料調製の検討を行った。本法は計算量の金属を再現性良く再溶解鑄造されること、及び均一性の点でも優れている。金属の標準試料作製に関する研究は、主として大量に均一試料を調製することに関するものであり、身近な研究用鋼等の分析には要求が間に合わない場合が多い、少量の検量

表 9 ニッケル基鑄造合金の分析結果

元 素 (%)	電解鉄希釈法		再溶解試料	ブロック 試 料
	1 : 10	1 : 20		
Ni (68.1)		68.9, 68.6		
W (12.79)	12.6 ,12.8	12.5, 12.3		
Cr (8.62)	8.43, 8.41	8.42, 8.44		
Nb	1.81, 1.85	1.84, 1.84	1.82, 1.79	1.89
C (0.15)	0.14, 0.12		0.14, 0.14	0.16
Al			4.67, 4.81	4.90
Zr			0.04 ₃ , 0.04 _x	0.05 ₃
Ti (2.19)			2.07, 2.00	2.08

電解鉄：粒状

線用試料作製の報告としては、Ti 及び Ti 合金をアークボタン溶解で作製したのが見られる。

始めに単一微量元素の分析を目的として、鉄基微量元素用検量線用試料の調製を試み、次に、多元素同時定量を目的として、1 種類の高合金鋼標準試料を種々の希釈率で電解鉄希釈再溶解して検量線用試料を作製し、類似の組成の高合金鋼電解鉄希釈試料を分析する可能性について検討した。

評価の方法は次のように行った。前者においては、同時に SD-AES した NBS CRM により検量線を多項式近似で求めた。多項式の次数は F 検定により決定した。それに関して、CRM と作製試料の不偏分散の比を求め F 検定を行った。Fe-W, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mo 系の鉄基微量元素用試料を作製し、NBS CRM と共に測定した。前項で求めた近接線の影響の補正式を用いて補正値を求め検量線を作成する。この検量線を基準として CRM と再溶解試料の、読みの不偏分散 (V) を計算し、両者の分散の比 (Fo) を求め F 検定を行った。いずれも F 表より求めた F 値より小さく有意水準 5% において両者の分散に差がないと結論された。

一方、Nb, Cr, V 系試料の場合は、危険率 5% で差があるという結果が得られた。種々の検討の結果、Nb, V は炭素 0.35% の添加、Cr は炭素 1% の添加で良好な結果が得られた。この理由はイオン化電位の高い炭素の添加によるプラズマ温度の上昇及び炭素の脱酸作用によるものと考えられる。

6.1.3 工具鋼と高速度鋼の高周波溶解遠心鑄造試料

高周波溶解遠心鑄造法が均一性の点で優れていることより、炭化物形成元素を多量に含有する工具鋼や高速度鋼の試料調整に優れていることが予想された。これらの試料は冶金履歴の違いにより SD-AES や XRF に影響を与える。炭化物形成元素が析出物を形成すると、SD-AES では選択放電が行われたり、XRF では組織間に質量係数の大きな差を生じ異常値を与える場合が生じる。再溶解試料の原料としては、化学分析用の工具鋼 (JSS CRM 600~605) と高速度鋼 (JSS CRM 606~611) を用い、同じく機器分析用の CRM と比較検討した。評価の方法は F 検定を行った。

工具鋼再溶解試料とし JSS CRM 600, 601-2, 602~605-1 をそれぞれ 1 個ずつ溶解し、6 個の CRM (JSS CRM 600~605-1) と共に SD-AES (Cu, Ni, Cr, Mo, V, W) 及び XRF (Ni, Cu, Mo, V,

W) した解析結果は、W を除き、両者の分散は良好な一致を示した。W の場合は異常値を与える CRM が見られたので、光学顕微鏡と EPMA で組織観察を行った。その結果、異常値の原因は、比較的大きな炭化物 (多分, M_6C) が不均一に析出しているためと推察された。

炭化物形成元素を更に多量に含有する高速度鋼について検討を行った。JSS CRM 606-1, 607~611-2 をそれぞれ 2 個ずつ再溶解し、12 個の CRM と比較検討した。その XRF 分析結果はいずれも有意水準 20% において両者の分散に差がないと結論された。V の定量においては含有量の一番多い JSS CRM 610 に於て一致が見られなかったため、CRM の JSS CRM 610 を除いて解析した。再溶解試料で検量線を作成した場合かなり良好な結果を与えたことより JSS CRM 610-3, 5 自身に問題があることが予想された。W の場合は一致する結果が得られなかった。

V と W の分析値に異常が認められたので、原因解析のため、光学顕微鏡と EPMA で、組織観察を行った。その結果、一例として写真 1 に示すように、粗大な未溶解の炭化物が存在し、 $WL\alpha$ 線像が明らかにそれらに対応して W の偏在を現わしていることが解明された。V が濃化している比較的大きな析出物も観察された。高速度鋼 (V:1.75%) の EPMA 観察で V 富化 (50%) の MC 型炭化物の存在が認められている。一方、再溶解試料は写真 1 に見られるように均一性が良好である。以上異常値の原因が金属組織であることが判明した。

6.1.4 超合金の高周波溶解遠心鑄造試料

Ni 基超耐熱合金は主成分元素として Ni, Cr, Fe, Co, Mo, W 等多種類に及び、その含有量も Ni 基超耐熱合金の種類により大きく変化する。これらの SD-AES は通常、多くの標準試料を用意し、層別検量線を作成しなければならない。しかし、種々開発される研究用材料の分析の場合この方法は不適当である。そこで、電解鉄希釈-高周波溶解遠心鑄造法の適用を検討した。対象とした耐熱合金及び耐熱鋼中の Ni 含有量は約 10~60% で、目的元素は Ni, Cr, Co, Mo, W である。

本法を用いて各種 Ni 基超耐熱合金 CRM の分析を行った。Co 基超合金にも適用出来る可能性が考えられ 2 種類の試料に適用した。更に研究用試料としてアストロロイ、Ni-Mo-W 合金、Ni-Cr-W 合金に適用した。十分実用上満足すべき結果が得られた。

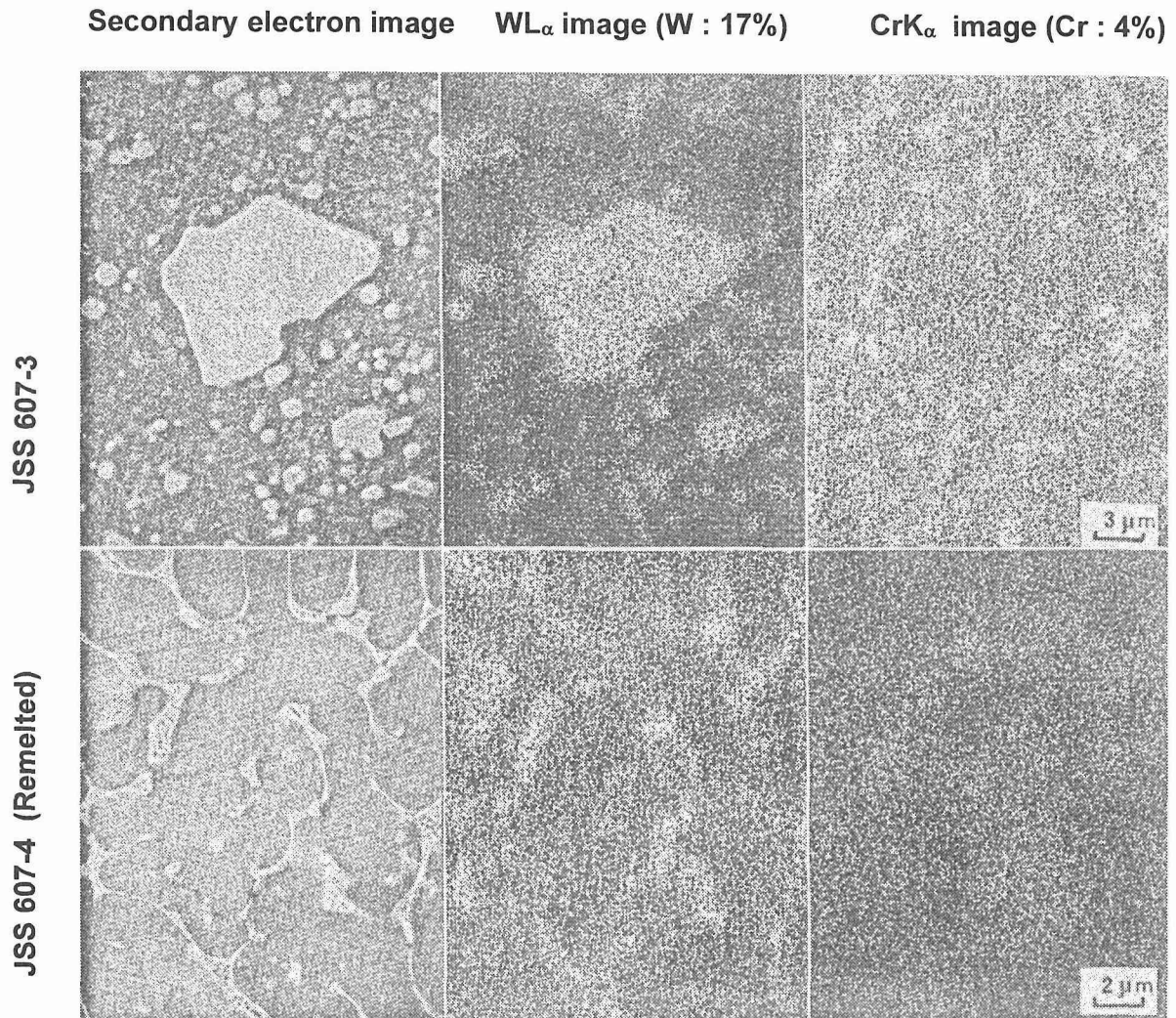


写真 1 高速度鋼試料と再溶解試料のEPMA写真

6.2 検量線 1 元化 (定時間積分法)

6.2.1 高速度鋼

Mx の Fe 量の影響を、内標準法と定時間積分法により検討した。他の合金元素は一定で、Fe 量のみ 65～85%まで変化する試料を作製した。内標準法 (FeII 271.44nm) と定時間積分法で測定した結果を図 9 に示す。定時間積分法は Fe 量に関係なく一定の発光強度を示した。

近接線の影響の検討には通常鉄基 2 元系試料が使用されるが、検討の結果、高速度鋼の場合は多元系試料を用いることの必要性を認めた。そこで、近接線補正用多元系試料を調製し、それを用いて補正式

を求めた。日本鉄鋼 CRM の機器分析用高速度鋼 (JSS CRM 606～611) で検量線を作成し、同一データを使用し、近接線の補正をしない場合と補正をした場合の σ_d を計算した。

S は標準試料では検量線作成が不可能であったため、再溶解試料を測定した。W は、金属組織中に粗大な未溶解炭化物等が存在し、W の偏析を起こしているため、 σ_d が比較的大きな値を示した。ほとんどの分析線において、補正により検量線が良好になった。Mo の場合差が見られなかったが、W と同様に析出物中に偏析するために精度はやや不良となった。

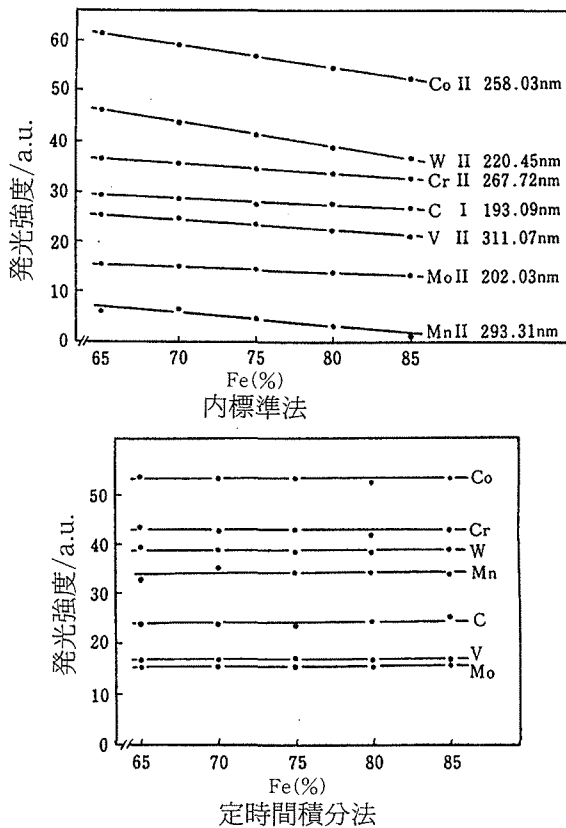


図9 発光強度に及ぼす鉄量の影響

6.2.2 工具鋼と高速度鋼

主成分元素量が試料間で、更に大きく変化する工具鋼と高速度鋼の検量線も、微量元素に関しては、1元化の可能性が予測され研究を行った。その結果、N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cuの定量に良好な検量線が作成された。使用した標準試料は日本鉄鋼CRMs 機器分析用工具鋼(JSS CRMs 600~605-1, 6)と高速度鋼(JSS CRMs 606~611-3, 5)及びNBS CRMs D837, 838, 840, 841である。検量線の多項式近似、高速度鋼の補正係数の重回帰分析は電算機を使用した。

近接線の影響の補正は、工具鋼の場合は鉄基2元系試料で補正すれば良いが、高速度鋼の場合は多元系試料を用いる必要がある。鉄基2元系試料は日本鉄鋼CRMs FXSシリーズを用いれば良いが、高速度鋼干渉元素補正用試料は自家製であり、特に微量定量に際しては、これら試料中の目的元素量の把握が煩雑な問題となる。以上の欠点を解決するために下記のことを検討した。即ち、前記の補正法により統一検量線の作成が可能であるということを前提として、検量線は鉄基2元系試料で補正した工具鋼のみで作成し、高速度鋼を分析する。定量値と認証値との差dMより、重回帰分析で補正係数を算出する。なお、重回帰分析に際し、定数項は0となるよ

うに計算し、負の補正係数は妨害はないと仮定した。

工具鋼は鉄基2元系試料で、高速度鋼は重回帰分析で補正係数を算出した。これを用いて補正値を計算し、工具鋼と高速度鋼のCRMsより多項式近似で検量線の式を求めた。それぞれの不偏分散(V)を算出し、不偏分散の比(Fo)より、両者の分散の違いについてF検定を行った。いずれの場合も、有意水準10%ないし25%において、両者に分散の違いがあることは否定された。正確度も十分小さく満足すべき値である。

使用したCRMsは、工具鋼はJSS CRMs 600~605-1, 6の12個、高速度鋼はJSS CRMs 606~611-3, 5(610は高炭素含有の為除く)及びNBS CRMs D837, 838, 840, 841の計14個である。

6.2.3 Ni基超耐熱合金

近接線の影響を検討するために、10種類の一連のNi基2元系試料(Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W系)と近接線の影響の加成性の確認のために2種類の一連の3元系試料(Ni-Mo-Al, Ni-Nb-Mo系)を高周波溶解遠心鑄造法により作製した。研究対象としたNi基合金のNi含有量は、約68~76%であり、分析元素はC, B, Mo, Ta, Co, Fe, Mn, Cr, Nb, Cu, Ti, Zr, Alの13元素である。各種分析条件の検討にはNBS CRMs 1189, NBS CRMs 1203~1205, JAERI R1~R6, BS CRM 600Bを用いた。

定時間積分法によると、Niの近接線の影響を受けるC, Mo, Cr以外の分析線はNi量58~76%において一定値を示した。内標準法では全ての分析線がNi量の影響を受けた。作製試料を用いて近接線の影響の補正式を導きCRMsを補正した結果、検量線は良好となった。

6.2.4 Ni基超耐熱合金と耐熱鋼中微量元素

微量元素に関しては、Ni基超耐熱合金のみでなく、Ni基超耐熱合金及びNi系耐熱鋼の検量線1元化の可能性も考えられる。そこで、Ni含有量9~76%までの試料を対象に検討を行った結果、Ni量60%以上と60%未満の2つのグループに層別することにより、C, P, S, B, Si, Ta, Co, Fe, Mn, Nb, Cu, Ti, Zr, Alの定量が可能であることが判明した。

近接線による影響の補正係数は、検量線が微量元素に関しては1次回帰式で表されると仮定し、重回帰分析により算出した。検量線の1次式は、1シリーズ(Ni>60%)と2シリーズ(Ni<60%)の各分析線に関し電算機で算出した。

7 ガス分析

7.1 燃焼-赤外線吸収法による硫黄の定量

鉄鋼材料の品質管理，コントロールのためには母材料としての鉱石及びフェロアロイ中の不純物元素の正確な量を知ることが必要である。鉄鋼の主要不純物元素である S について，鉱石及びフェロアロイ中の定量方法として JIS 法に硫酸バリウム重量法あるいは燃焼中和滴定法等が用いられている。重量法は化学量論的基準法として位置づけられているが，煩雑な操作で長時間を要し，また分析者の熟練を必要とする。燃焼法では酸化反応を円滑にすすめるために使用する助燃剤の規定が充分になされていない。そこで鉱石及びフェロアロイ中の S の定量に簡便，迅速かつ高感度な分析法である燃焼-赤外線吸収法の適用を試みた。

7.1.1 鉱石

実験には高周波誘導加熱-赤外線吸収方式の炭素 S 同時定量装置 LECO 社製 CS44型を用いた。鉱石に含まれる数%程度の化合水(CW)の影響を除去するために，マッフル炉による予備加熱を検討した。助燃剤は W チップ，Fe チップ，Cu チップ及び粒状 Sn を検討した。検量線は JSS，NBS，BCS の鉄鋼 CRMs 6種を用いて作成した。

JSS CRM 800-3 ロンピン赤鉄鉱(0.074% S，CW 4.48%) 0.5g を供試料とし，加熱温度を 500～800°C の範囲で加熱時間 20min で調べた。600～680°C において S 定量値はほぼ一定であった。600°C 以下では S の揮散損失はないが化合水が残留し，また 680°C 以上では化合水の残留はないが S の揮散損失があると考察した。これにより加熱温度を 630°C とした。加熱時間の検討は化合水含有率の異なる 2 種の鉄鉱石を用いて調べた。化合水含有率の高い JSS CRM 800-3 では 10～20min で，また化合水含有率の低い JSS CRM 850-3 マルコナペレット(0.018% S，CW 0.16%) では 5～20min でいずれも S 定量値はほぼ一定であった。加熱時間を 15min とした。助燃剤は試料量 0.5g で Fe 1.0g 及び W 2.0g が最適であった。

鉄鉱石，Mn 鉱石及び Cr 鉱石を分析した結果，標準値と良く一致し，RSD は S 含有率の低い Mn 鉱石を除いていずれも 1.2～5.8% であった¹⁹⁾。

7.1.2 フェロアロイ

JSS730-1 フェロクロム(0.007% S) 0.5g を供試料として，種々の助燃剤を検討した結果，W 1.5～2.0g の添加が良好であった。他の助燃剤では，不完全燃焼あるいは酸化ダストによる SO₂ の吸着が起きたことが考えられる。

W を助燃剤としてフェロクロム，フェロマンガンを分析した結果，燃焼中和滴定法，同位体希釈質量分析法⁴⁴⁾による定量結果と良い一致を示し，RSD は 2.5～4.1% であった。

7.1.3 スラグ

各種スラグ中 S の定量に燃焼-赤外線吸収法の適用を検討した。難燃性試料のスラグに対する助燃剤には，Fe 1.5g 及び W 2.0g が効果的であった。残留金属の存在が認められたが，その中の S は NBS CRMs107b(S:0.067%) でも 0.0007% (n=3) と微量であり問題はなかった。本法を理論 α 係数法による XRF 及び BaSO₄ 重量法と比較した。RSD は ca. 2% で，迅速性に優れ，検量線は鉄鋼の CRMs が使用出来る等の利点がある⁴³⁾。

7.2 不活性ガス融解法による酸素定量

Zr，Ti 及びそれらの合金中の O は機械的性質や耐食性に大きな影響を与える。Zr，Ti 中の O 定量に関しては，真空融解法及び不活性ガス融解法による Pt，Fe，Ni，Sn 等浴用金属を用いた方法が報告されている。しかし，インパルス炉型装置による報告は見られなかった。そこで，Ni，Pt，Ni-Sn，Fe-Sn の 4 種の金属浴を用いて Zr，Ti 及びそれらの合金中の O 定量法の比較検討を行った²¹⁾。

更に，Al 及び Al 合金粉中の O 量は，粉末冶金における利用の際に加工性や製品の物理的諸性質に及ぼす影響が大きいため，迅速で精度の良い定量法の確立が望まれている。Al 中の O 定量法に関しては，真空融解法及び不活性ガス融解法による Cu 浴法，Fe 浴法，Pt 浴法，黒鉛カプセル法等の報告がある。黒鉛カプセル法は O 量の多い粉末試料に適しており，最も信頼出来る結果が得られるが取扱いが煩雑である。そこで，Al 及び Al 合金粉中の O 定量に N₂ をキャリアガスとして用いるインパルス炉型装置を適用し，浴用金属として Ni 箔を用いて定量条件を

検討し、黒鉛カプセル法と比較した²¹⁾。

7.2.1 Zr, Ti 及びそれらの合金

使用した装置は不活性ガス融解-赤外線吸収 O 分析装置 LECO 社製 RO-18 型である。温度の測定は Pt, Zr, Mo, W の純金属片をルツボに投入し、それぞれを融解するに必要なルツボ電流を測定し、融点との関係を作図して求めた。

試料と浴用金属を黒鉛ルツボ中に投入する方法(以後はフラックス法と記す)は、試料 0.09–0.10g をバスケット約 0.9g に入れて封じるか、または白金箔約 1.0g に包み、ルツボに投入して約 2600°C で分析する。

浴用金属をルツボに入れ、脱ガス後、試料を投入する方法(以後は浴法と記す)は、ルツボに浴用金属(Ni-Sn 浴は Ni 約 2 g と Sn 約 1g, Fe-Sn 浴は Fe 約 2 g と Sn 約 1.5g)を入れ、約 2600°C で 30 分間脱ガスを行う。次に約 2400°C とし試料を投入し分析する。

Ni フラックス法を用いた Zr の O 定量値は黒鉛ルツボの形状の違いによる影響があった。試料と浴用金属の比率は Ni フラックス法では Zr 及び Ti は 7 倍以上、Pt フラックス法では Zr は 5 倍以上、Ti は 6 倍以上必要であることを確認した。Zr の場合、Ni フラックス法と Pt フラックス法による定量値に差が認められた。しかし、フラックス:Sn の質量比 10:3 の Sn を添加することにより、両法とも一致した結果が得られた。

浴法の最適浴組成は Ni-Sn 浴では Sn 量の割合は約 25–35%, Fe-Sn 浴では約 40–50% であった。定量可能な温度範囲は、前者では約 2000–2500°C、後者では約 2100–2600°C であった。両者による Zr, Ti の定量値は良く一致した。Zr, Ti 及びそれらの合金のフラックス法と浴法による O 定量値はほとんど差が認められず、良好な結果が得られた。

7.2.2 Al 及び Al 合金粉

使用した装置は不活性ガス融解-赤外線吸収 O 分析装置 LECO 社製 RO-316 型である。黒鉛ルツボは 2 重ルツボを用いた。ルツボの温度測定は光高温計で直接測定した。

Al 粉または Al-Ti-Ta 合金粉の定量方法は、ルツボを 2300°C で 30s 間脱ガス後、ルツボの温度を 1900°C に下げる。前者では試料 0.1g を、後者では試料 0.03g を Ni 箔約 0.3g に包み、ルツボに投入し、30s 間ガス抽出する。

超々ジュラルミン粉は、ルツボを 2300°C で 30s 間

脱ガス後、ルツボの温度を 1600°C に下げ、Ni 箔約 0.3g に包んだ試料 0.03g をルツボに投入する。次にルツボの温度を 1600°C から 40s 間で 1900°C に昇温させ、60s 間ガス抽出する。

Al 粉中の O 定量の場合、試料の 2.5 倍以上の Ni 箔を使用し、ガス抽出温度 1900°C で行うことにより良好な再現性が得られ、黒鉛カプセル法による定量値と良い一致を示した。Al₂O₃ を添加した合成試料での O 回収率は 98% 以上であり、十分に O が抽出されていることを確認した。

超々ジュラルミン及び Al-Ti-Ta 合金粉の場合、試料の 10 倍以上の Ni 箔を用い、前者では昇温法(1600°C から 1900°C へ)、後者では定温法(1900°C)により、再現性の良い定量値が得られた。

7.2.3 Al 系粒子分散強化型複合材料

機械的合金処理による Al 系セラミックス粒子分散強化型複合材料は、その優れた高温特性から自動車のエンジン部品等として研究開発が行われている。O 含有量はその力学特性、耐熱性に大きな影響を与えることがわかってきた。このため原料粉中の O 量と機械的合金処理工程で入り込む O 量を明確にすることは品質管理上重要であり、正確・迅速な O 定量法の確立が要望されている。本研究では、Al 系セラミックス複合材料の塊状試料中の O 定量への Ni 浴法の適用を検討し、迅速で精度の良い定量法を確立した⁴⁵⁾。得られた O 定量値は、現在 Al 中の O 定量法でも最も信頼性の高い黒鉛カプセル法及び放射化分析法による値と比較検討した。

装置は不活性ガス融解-赤外線吸収 O 分析装置で LECO 社製 RO-316 型を使用した。黒鉛ルツボは LECO 社製 No. 775-433, 775-431 の二重ルツボ、及び No. 776-247 の単一ルツボを使用した。黒鉛カプセルは炭素興業社製で内径 5.3mm、長さ 16mm、厚さ 1mm のもので、単一ルツボに入れて約 2673K 以上で空焼きしたものを用いた。ルツボの温度測定にはシグマ電子製 R-180-LFH を使用した。

Ni カプセルは質量約 0.3g 及び 0.5g のものを、Sn カプセルは質量約 0.3g、黒鉛粉末は LECO 社製 (No. 501-073) を用いた。実験に用いた試料は処理条件の異なる 3 種類の純 Al (99.7%), Al / 15% 0.4 mm Si₃N₄, 6061 / 15% 0.4 mm SiC、及び Al / 15% 0.3 mm Al₂O₃ の塊状試料を用いた。Al₂O₃ (99.99%) は Johnson Matthey 社製を用いた。

塊状の純 Al の分析方法は、二重ルツボを 2573K で 30s 間脱ガスした後、ルツボの温度を 2373K に下

げる。試料0.05-0.1gをNiカプセル約0.5gに入れて包み、ルツボに投入し、30s間ガス抽出する。

Al/15% Si_3N_4 及び6061/15%SiC複合材料の分析方法は、二重ルツボを2573Kで30分間脱ガス後、ルツボの温度を2373Kに下げる。試料各々0.05gをNiカプセル約0.5gに入れて包みルツボに投入し、30s間脱ガス抽出し定量する。

Al/15% Al_2O_3 の複合材料は、単一ルツボに黒鉛粉末約0.3g(ルツボの容積の1/2)を入れて、電流1100Aで60s間脱ガス後、1000Aに下げる。試料約15mgをSnカプセル約0.17gに入れて包み、更にこれをNiカプセル約0.3gに入れて包みルツボに投入し、40s間以上ガス抽出する。

黒鉛カプセルを用いる定量方法は、He雰囲気中で脱ガスした黒鉛カプセルにSn又はNiに包んだ試料を入れて黒鉛栓で封じる。単一ルツボを1100Aで60s間脱ガスした後、1000Aに下げる。試料を入れた黒鉛カプセルをルツボに投入し、40s間ガス抽出する。

O含有量0.2, 1.1, 1.7%の3種類のAl塊状試料中のO定量には、試料質量の3倍量のNiを使用し、ガス抽出温度2373Kで分析することにより良好な結果が得られた。また、2273K以上においてAlのゲッター作用による定量値の低下は認められなかった。Al/15% Si_3N_4 及び6061/15%SiC複合材料のO定量には、試料質量の2.5倍量のNiを使用し、ガス抽出温度2273Kで分析することにより再現性の良い定量値が得られた。Al/15% Al_2O_3 複合材料のような Al_2O_3 を多量に含有する試料中のO定量には、黒鉛粉末を併用したNi-Sn浴を使用し、1000A以上でガス抽出を行う方法が最もO抽出量が高く、再現性の良い結果が得られた。

これらの得られたO定量値は、黒鉛カプセル法及び放射化分析法による値と良い一致を示し、信頼性の高い分析法であることを確認した。

7.2.4 窒化物系セラミックス中の酸素と窒素の定量

近年、高温強度構造材料を始めとして様々なセラミックス材料の開発が行われている。

これらの材料中に含有するガス成分、特にO, Nは製品の諸特性に大きな影響を与えるため、正確な定量が要求されている。そこで、不活性ガス融解法による窒化物系セラミックス中のO, N定量の定量条件を決めるためにガス抽出温度の検討を行った³²⁾。

使用した装置はLECO社製TC-436形O, N分析

装置である。試料は Si_3N_4 , AlN, TiNを用いた。浴用金属はSnカプセル(約0.17g), Niカプセル(約0.5g)を用いた。試料約5mgをそれぞれSnカプセルにはかり取り、封じ、更にNiカプセルに入れ封じて試料とした。

ガス抽出温度は、1500-2700°Cの範囲とし、約100°C間隔で分析を行い、各温度におけるO, Nの抽出状況を調べた。ガス抽出時間は40sで行った。

ガス抽出が完全に終了する温度を調べた結果、O, Nとも Si_3N_4 は1620°C, AlNは1800°C, 窒化Tiは1900°Cであることがわかった。いずれの試料もO, Nの抽出温度に差はなく、同時定量が可能であることがわかった。以上の結果から、ガス抽出温度は抽出時間が最も早い2400°Cに決めた。

7.2.5 酸化物系セラミックス

黒鉛カプセル法は、試料と黒鉛の接触反応の向上、試料の飛散防止等の効果がある。酸化物系セラミックスの中でアルミナ中のO分析は最も難しく、従来の方ではアルミナの量が多くなるほどOの完全な回収が困難になってくる。そこで、黒鉛カプセル法を適用し定量法の検討を行った³²⁾。

使用した黒鉛カプセルは内径5.3mm、深さ16mmのもので、加熱用の黒鉛ルツボは内径10mm、深さ21.7mmである。浴用金属は、Snカプセル(約0.17g), Niカプセル(約0.5g)を用いた。

試料アルミナ又は ZrO_2 約5mgをそれぞれSnカプセルにはかり取り、封じ、更にNiカプセルに入れ封じた。脱ガス処理した黒鉛カプセルに試料を入れ、これをAr雰囲気のグローブ内で黒鉛栓をして封入する。印加電力4.5kW(約2400°C)の黒鉛ルツボに黒鉛カプセルを投入し、100s間ガス抽出した。

ガス抽出時間は ZrO_2 の場合には60s以内で終了し、アルミナの場合は100s以内で終了することがわかった。両試料ともOはほぼ100%回収することが出来た。

7.2.6 高純度鉄中の極微量酸素定量

近年、高純度化技術の研究開発の結果、高純度鉄の大量生産が可能になった。それに伴い高純度鉄中の極微量ガス成分の精度、正確さにおいてより優れた高感度定量法の確立が要望されている。ppmレベルの極微量O定量に関してはブランクに問題があり、定量下限は十分とは言えない。ブランクの発生原因は、キャリアガス、黒鉛ルツボ、装置内の吸着ガス等が起因している。

そこで、ブランクの低減化に重点を置いて発生原因であるキャリアガス、黒鉛ルツボ、装置内の吸着ガスに関して系統的に検討を行った。その結果、1 ppm レベルの極微量 O 定量が十分可能であるブランクの低減化の方法を確立した^{21),22)}。

本法を高純度鉄中の極微量 O 定量に適用し、定量条件及び試料の前処理方法について検討した結果、精度、迅速性とも満足出来る方法を確立することが出来た。

使用した装置は、LECO 社製 TC-436 形 O, N 分析装置である。黒鉛ルツボは、複式の二重ルツボを用いた。脱ガス印加電力は $4.5 \pm 0.2 \text{ kW}$ (約 2300°C) とし、ガス抽出印加電力は $3.1 \pm 0.2 \text{ kW}$ (約 2100°C) で行った。He キャリアガスの精製には日化精工社製の微量水分除去用のドライカラム及び微量 O 除去用ガスクリンを使用した。Si (6N) は半導体用単結

晶をチップ状にして用いた。ガス管の加熱は、リボンヒータ (100V, 200V) を用いた。分析試料は O 含有率の異なる 2 水準の高純度鉄試料 A, 試料 B を用いた。試料の前処理は、化学研磨及び電解研磨で行った。

Si で脱 O 処理をしたアウトールツボを用いることによって、二重ルツボのブランク値は $0.01 \text{ ppm}/100 \text{ s}$ 以下に低減した。キャリアガスの配管を加熱して微量の水分を除去することによって短時間でブランク値は安定し、更に $0.01 \text{ ppm}/140 \text{ s}$ 以下に低減することを見出した。

電解研磨法による O 定量値は HF-過酸化水素系化学研磨法の値と良い一致を示した。極微量 O 含有の高純度鉄は適量の Sn の添加が必要であった。本法による高純度鉄中の O 定量値は荷電粒子放射化分析法とほぼ一致することがわかった。

8 環境分析

1974 年フランス Arcachon 湾においてカキの石灰化異常が発見されたのを端緒に、有機 Sn 化合物 (OTC) 汚染が社会経済問題化した。トリブチル Sn 化合物 (TBT) 及びトリフェニル Sn 化合物 (TPT) が船底塗料や漁網防汚剤等に広く用いられてきたが、水性生物に対して極めて毒性が強く、ppt レベル (海水 1ml 中数 10^{-12} g) の低濃度でも魚介類に蓄積されるので、海水、底質土及び魚介類の汚染実態調査の為に信頼性の高い高感度形態別定量法の開発が必要とされている。そこで OTC (TPT, DPT, MPT, TBT, DBT, MBT) 及び無機 Sn の形態別定量方法を研究し、多数サンプル処理が可能な、人為的誤差の少ない、分析方法自体が環境汚染に対するリスクが低い方法を開発し、日本近海の汚染状況のモニタリングに貢献することを目的として研究した。研究成果の全体像を図 10 に示す。

深海底質土等深海環境分析はほとんど未開拓分野とも言える。海洋科学技術センターの「しんかい 6500」, 「しんかい 2000」及び深海曳航式探査装置により採取した試料の高度化学計測技術の開発を目的として研究した。本研究はプレートテクトニクスに関する物質移動の研究にも資するものである。

8.1 有機スズ化合物のスペシエーション

OTC の分離濃縮法として、通常、有機溶媒抽出法が用いられている。本研究においては環境汚染に対

するリスクがより低く、操作の簡単な固相抽出 (SPE) 法を検討した^{46),47)}。ポリマー系 SPE 充填剤が超微量 OTC の異常吸着もなく、特に TBT 及び TPT に対して広い pH 領域において良好な結果を与えた。表 10 に示すように、500mg の SPE 充填剤を用いて多量の海水処理が可能である。処理時間も 1L の海水が約 20 分である。操作法はカートリッジ法 (A 法)⁴⁶⁾ とバッチ法 (B 法)⁴⁷⁾ の 2 種類を開発した。前者においては、二置換体の回収率を改善するため二段階 SPE 法を開発した。フローチャートを図 11 に示す。メタノール 12ml の溶出液を 0.5ml に濃縮すると濃縮係数 2000~6000 を得ることが出来る。

形態別定量法として、2 種類の方法を開発した。液体クロマトグラフィー (LC) は操作が単純で、ガスクロマトグラフィーのように誘導体化及びクリーンアップの必要がない。しかし、未だ研究例が少なく LC 法の評価が定まっていない。そこで、ミセル可溶化液体クロマトグラフィー (MLC) / ICP-MS を研究した。移動相は、40mM ラウリル硫酸トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (TDS), 60mM HNO_3 アンモニウム及び 3% 酢酸を含む 15% エタノールである。最大 retention time が 20~30 分と短時間で、分離特性も良好な方法を確立した⁴⁸⁾。絶対 LD (pg) は TBT:27, TPT:25, DBT:35, DPT:52 及び MPT:97 であった。

水素化物発生法は迅速性、高感度性及び簡便性等

の点で優れ、特に海水直接分析に適している。しかし、従来、フェニル系 OTC に対しては不可能とされていた。本研究では高感度の ICP-MS を検出器とし、種々技術的に研究を行った結果、図12に示すような良好なクロマトグラムを得ることに成功した⁴⁹⁾。LD(海水90ml, 3σ, ng l⁻¹)は Sn:0.02, MBT:0.03, MPT:0.04, DBT:0.33, TBT:0.87, DPT:1.33, TPT:10.8であった。

SPE/MLC/ICP-MS を適用する底質土中 OTC の定量法を確立した。底質土試料からの二置換体及び三置換体の抽出挙動を詳細に調べ 2 段階抽出法を

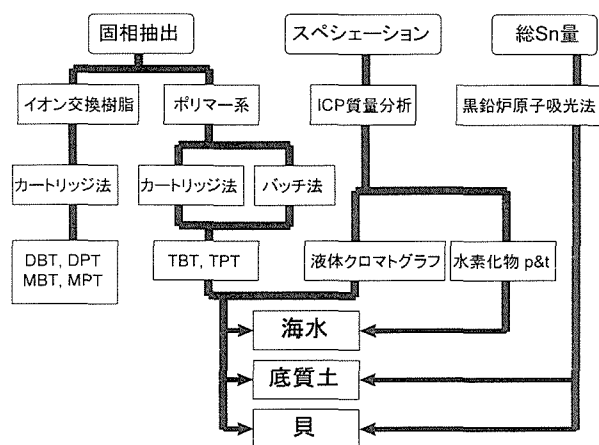


図10 有機スズ化合物の分析

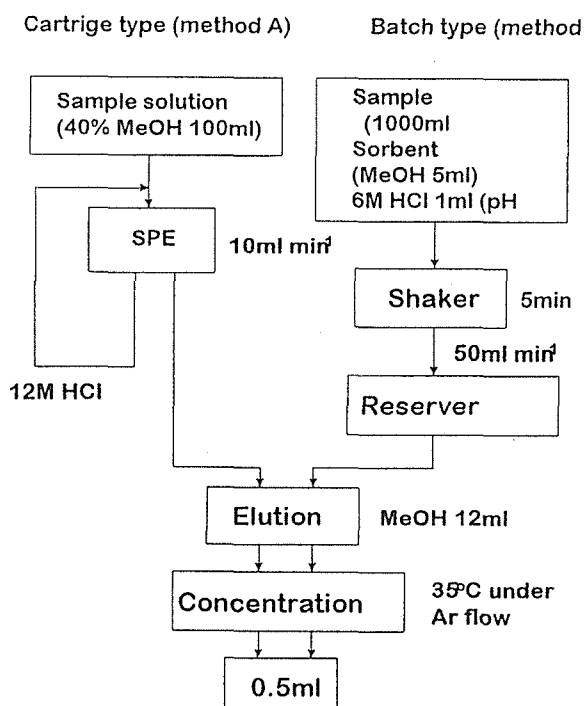


図11 固相抽出操作のフローチャート

確立した。全操作の回収率(%)は TBT(97), TPT(98), DBT(92), DPT(91) で、いずれも良好な結果を与えた。分析操作のフローチャートを図13に示す。更に、SPE/MLC/ICP-MS による貝試料中 OTC の定量法を確立した。貝試料からの OTC 抽出液に、TDS を添加し脂質類をミセルとして pH10 で SPE することにより、クリーンアップ操作なしで TBT 及び TPT の回収率を96-97%とすることが出来た。NIES CRMs No. 11 “Fish Tissue”の分析を行い良好な結果を得た⁵⁰⁾。結果を表11示す。

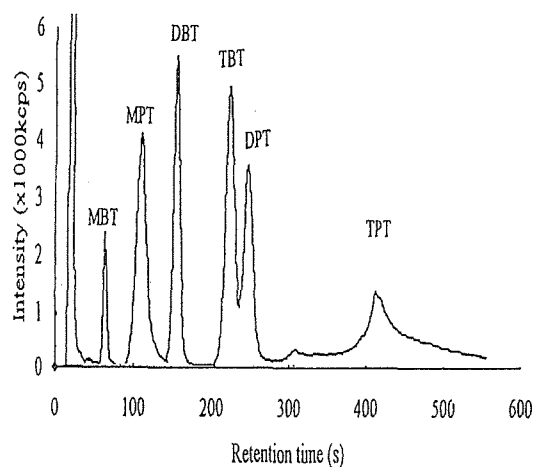


図12 水素化物発生/ICP-MSのクロマトグラム

表10 海水の固相抽出 (パッチ) 法における回収率

有機Sn化合物	海水量(ml)	定量値(ng)	回収率(%)
TPT	1000	188	94
	2000	186	93
	3000	186	93
TBT	1000	192	96
	2000	184	92
	3000	184	92

表11 認証標準物質の分析—NIES No.11 “Fish Tissue”—

認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	TBTCl	TPTCl
	1.3±0.1	(6.3)
1	1.2	6.2
2	1.3	6.0
3	1.2	5.9
4	1.1	6.6
5	1.3	6.9
平均値	1.2 ₇	6.3 ₂
σ	0.073	0.37
RSD (%)	6.1	5.9

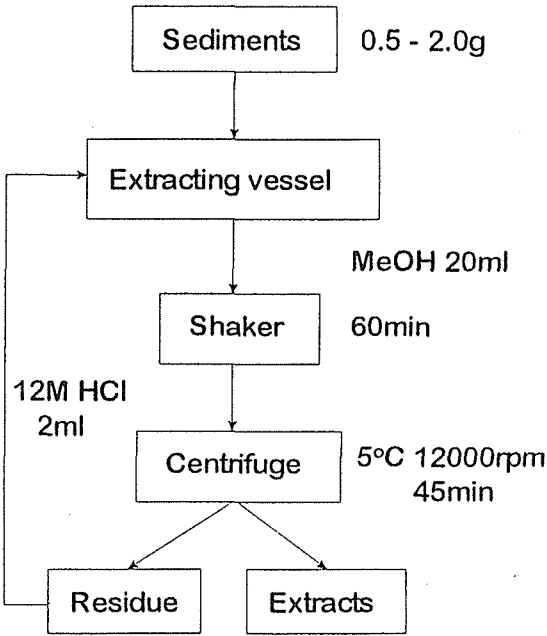


図13 底質試料からの二段階抽出のフローチャート

8.2 底質土及び貝試料中総スズ量の黒鉛炉原子吸光分析

一般に、総 Sn 量の定量法の研究に力がそそがれていない。そこで、底質土⁵¹⁾及び貝試料⁵²⁾を対象に研究した。試料溶液直接分析を可能とする、複雑な化学組成のマトリックスによる干渉の無い GF-AAS を確立した。東京湾から採取した試料の分析に適用した。表12に底質土 CRMs の分析結果を示す。

更に、OTC の原子吸光法(AAS)に関し、フレーム AAS, 水素化物発生 AAS, 及び GF-AAS について一連の基礎的分析条件を確立し、比較検討を行った⁵²⁾。

8.3 深海底質土分析

確立した方法は、次のような特徴のある深海底質土分析に適用し。即ち、1)日本海中部地震震源域で

水深約 3200m の日本海東縁部の新しいプレート境界沈み込み域、2)陸岸から急傾斜で深海に至る、駿河トラフのユーラシア及びフィリピン海プレート沈み込み境界沿い陸源性物質の移動通路域、3)沖縄トラフの大陸性プレート縁辺部で100~300°Cの熱水噴出域、及び4)北米プレートとフィリピン海プレートの境界である相模トラフの底泥試料、等である。

更に、潜水調査船「しんかい2000」により、中部沖縄トラフの中で最も海底火山活動の活発な伊平屋海嶺 {S-1 27°32.6N 126°58.2E (1,420m), S-2 27°34.0N 126°58.0E (1,553m)} 及び伊是名海穴 {S-5 27°15.6N 127°04.4E 50 (1,605m)} から約40cmのボックスコアを採取した。本試料を分析し元素含有量の鉛直分布特性を求めた。

8.3.1 蛍光 X 線分析

深海底質土試料は非常に貴重であり、少量試料による主成分 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P) 及び微量成分 (Cr, Sr, Pb, Ni, Zn, Rb, Cu, Y, Mo) の多元素同時定量を目的として、XRF の適用を検討した³⁹⁾。少量試料調製法としてガラスビード法及びブリケット法を比較検討した。低希釈率によるガラスビード作製条件を詳細に検討した結果、融剤に15%Li₂CO₃, 2%NaNO₃, 0.8%NaI を含む Li₂B₄O₇が最適であった。試料2.000g と融剤4.00g を Pt-5%Au ルツボに量り取り、ガラスビード作製装置で600°Cで5分間予備酸化し、1050~1100°C 7分間溶融・かき混ぜ、溶融物を直径25mm の Pt-5%Au 皿に鑄込みガラスビードを調製した。また、補正法は理論 α 係数法と CRMs を殆ど必要としない FP 法を比較検討した。正確なネット X 線強度を得るための重なり補正係数(mj)は ZrKα 線は0.135(SrKα), YKα線は0.226(RbKα), NbKα線は0.123(YKα), MoKα 線は0.009(ZrKα)であった。主成分元素の RSD は 2 %以下と良好であった。

ボックスコアはセラミック包丁を用いて約1cm

表12 底質土認証標準物質分析

試料	認証値 (mg kg ⁻¹)	定量値 (mg kg ⁻¹)	回収率 (%)
PACS-1	41.1±3.1 ^{a)}	40.1	89.5 ^{b)}
MESS-1	3.98±0.44	3.74	8.84 ^{c)}

a) TBT, DBT and MBTの推奨値はSnとして、それぞれ 1.27±0.22, 1.16±0.18 and 0.28±0.17mg kg⁻¹
b) Sn 50ppm相当添加
c) Sn 5 ppm相当添加

間隔に切り、冷凍乾燥機で-50℃/48h 乾燥し試料とした。これら試料のガラスビード試料を調製し、FP法を適用し、主成分元素(Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K, P)及び微量成分元素(V, Rb, Cl, Ba, Zr, Br, Cr, Sr, Pb, Zn, Cu, Y, Nb)を測定し、元素含有量の鉛直分布特性を求めた。鉛直分布の回帰曲線の測定例を図14に示す。

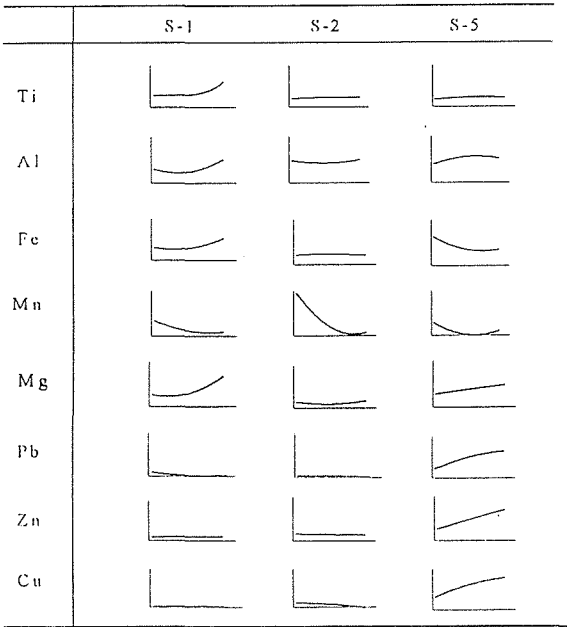


図14 深海底質土の鉛直分析

S1：伊平屋海嶺27° 32.6N 126° 58.2E (1420m)
S2：伊平屋海嶺27° 34.0N 126° 58.0E (1533m)
S5：伊平屋海嶺27° 15.6N 127° 04.4E50 (1605m)
縦軸：含有率、横軸：深さ (cm)

9 結 言

今、世界的に分析値の信頼性の確保が、単に科学の分野のみならず産業、医療、環境保全等の分野で非常にクローズアップしている。化学計測の国際的整合性と長期的有用性が、国際貿易や環境保全に関わる法規制の実施面でますます要求されるようになった⁵³⁾。例えば、環境基準が制定され、モニターにより分析値が出されても、信頼性のないデータでは無意味である。ある国では隣国の分析所に依頼をすれば安価であるという理由で自国で行わないケースも出ているという。このような背景のもとに、分析所間あるいは国家間で分析結果の相互承認の必要性が生じている。品質保証と同様に分析値の保証という

特に、Pb, Cd, Sn の定量について高感度の黒鉛炉原子吸光法により検討し、また As については水素化物発生原子吸光法を適用して検討した。

8.3.2 沈殿分離/蛍光 X 線分析

特に Sr, Zr, Y の微量元素はスペクトル干渉が大きく分離濃縮法の適用が望ましい。そこで、沈殿法が有利と考えられ検討した。底質土は SiO₂:40~60%, Al₂O₃:10~20%, Fe₂O₃:5~10%, MgO, CaO, K₂O:2~3%, 有機物:5~20%等を含んでいる。Si は SiF₄として揮散させ、有機物は CO₂に分解し除去した。Fe は4-methyl-2-pentanone(MIBK)で溶媒抽出し、Al は pH13で可溶性のアルミン酸ナトリウム(NaAl(OH)₄)とし K と共に溶液に残す。他の微量元素を水酸化物として沈殿捕集する。分析操作は次の通りである。

試料2.0000g を PTFE ビーカーにとり、HClO₄ 5 ml, HNO₃ 5ml, HCl 5ml を加え、時計皿でおおい 2~3 時間ホットプレート上で加熱し、蒸発乾固する。放冷後 HClO₄ 5ml と HF 10ml 加え蒸発乾固する。この操作を 2 回繰り返す。放冷後 7M HCl 50ml を加えビーカーに移し加熱し溶解する。MIBK 25ml で10s 抽出する。水相をビーカーに移し、H₂O 100ml を加え、NaOH で pH13に調節し沈殿を作る。濾過(5B)し、白金ルツボ中で乾燥し、マッフル炉で 650℃/2h で灰化する。灰化物を LiOH 15%を含む Na₂B₄O₇ 1.000g と混合し Pt-5%Au 皿でガスバーナー上で溶融する。溶融状態のまま φ30mm の Al 棒で上から押し広げ、φ30mm 厚さ1mm のガラスビード試料を調製する。

思想である。分析方法の国際標準化と共に分析値の品質管理が国際的動きとなっている。試験所の認定、国際品質保証規格(ISO 9000)、優良試験所基準(GLP)等に関し、(財)日本適合性認定会が活動を開始した。即ち、(1)環境マネジメントシステム、(2)試験所、(3)人の技量の認定機関、(4)標準物質供給者、等に関わる適合性評価スキームの認定プログラム構築に着手しつつある⁵⁴⁾。

国際度量衡委員会(CIPM)は物質質量諮問委員会(CCGM:Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere)を創設した。第1, 2回会議は1995年、1996年開催され、メートル条約に基づく国際単位系(SI

単位)の基本量である物質量の単位,モルへの世界的トレーサビリティの確立を目的として化学測定専門家による検討が始まっている。即ち,質量におけるkg原器へのトレーサビリティと同様に,化学計測におけるトレーサビリティ確立の世界的動向である。

化学分析に対する認識がこれほど高まってきたことは今までにないことである。一方,近年,化学分析の空洞化が危惧されていた。上記の国際的動向はこれらに歯止めをかけるかもしれない。

謝 辞

37年間の長期にわたり研究を遂行させて頂きましたことは,代々の所長の御理解と御指導のおかげである。ここに深甚なる感謝の意を表します。

化学分析の研究に際しては,須藤恵美子博士に24年間終始懇切なる御教示と御鞭撻を賜った。ここに謹んで深厚なる謝意を表します。

水池 敦 博士には博士論文執筆以来今日に至るまで御指導,御助言を賜った。ここに謹んで感謝の意を表します。

東京教育大学での恩師 濱口 博博士には在学中

は良き御教授を賜り,卒業以後も終始変わらぬ御教導,御示唆を賜った。深甚なる感謝の意を表します。

恩師 黒田六郎博士には終始心暖まる御指導と御助言の数々を賜った。先生に心からの尊敬と感謝の意を表します。

金属材料技術研究所で多くの広範な化学分析の研究に御協力下さいました研究室の方々に厚く御礼申し上げますと共に,研究の発展を心からお祈り申し上げます。

引用文献

- 1) P.Boumans : J.Anal.At.Spectrom., 8(1993), 767.
- 2) 小林 剛：まてりあ, 33(1994), 313.
- 3) 小林 剛, 長谷川信一, 吉岡孝之, 長谷川良佑：日本金属学会誌, 58(1994), 789.
- 4) 高橋且征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃：日本金属学会誌, 48(1984), 418, 49.(1985), 463.
- 5) 高橋且征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃：分析化学, 35(1986), 662.
- 6) K.Yamada, C.W.McLeod, O.Kujirai, H.Okochi : J.Anal.At.Spectrom., 7(1992), 661.
- 7) O.Kujirai, M.Kohri, K.Yamada, H.Okochi : Anal.Sci., 6(1990), 379.
- 8) O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H.Okochi : Appl.Spectrosc., 40(1986), 962.
- 9) Y.Nakamura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi : J.Anal.At.Spectrom., 9(1994), 751.
- 10) Y.Nakamura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi : J. Anal. At. Spectrom., 12(1997), 349.
- 11) 中村佳右, 高橋且征, 長谷川良佑：分析化学, 45(1996), 1005.
- 12) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子：日本金属学会誌, 43(1979), 146, その他 3 報.
- 13) 鈴木俊一, 佐藤幸一, 中村佳右, 大河内春乃：日本金属学会誌, 47(1983), 211, その他 4 報.
- 14) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子：日本金属学会誌, 45(1981), 100.
- 15) K.Yamada, H.Yamaguchi, O.Kujirai, H.Okochi : Mater. Trans.JIM, 32(1991), 480.
- 16) M.Saito, F.Hirose, H.Okochi : Anal.Sci., 11(1995), 695.
- 17) 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃：鉄と鋼, 77(1991), 598.
- 18) Y.Nakamura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi : J. Anal. At. Spectrom., 5(1990), 501.
- 19) 伊藤真二, 大河内春乃：分析化学, 31(1982), 153.
- 20) 郡 宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃：分析化学, 32(1983), 57.
- 21) 吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃：日本金属学会誌, 49(1985), 450, 49(1985), 469.
- 22) 吉岡孝之, 大河内春乃：日本金属学会誌, 56(1992), 81.
- 23) 大河内春乃, 吉岡孝之, 森本行俊：特願平 2・111264, 2.4.25(1990).
- 24) 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃：日本金属学会誌, 50(1986), 921.
- 25) 大河内春乃：平成 2 年度金属材料技術研究所研究発表会概要集, (1990), p.1.
長谷川信一, 小林 剛, 井出邦和, 長谷川良佑：分析化学, 42(1993), 643.
長谷川信一, 小林 剛, 井出邦和, 長谷川良佑：日本金属学会誌, 58(1994), 23.
- 26) T.Kobayashi, K.Ide, S.Hasegawa, H.Okochi : Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry(Luxenburg), (1992), 234.
- 27) O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H.Okochi : Anal. Sci., 7(1991), 99.
- 28) M.Kohri, O.Kujirai, H.Okochi : Anal. Sci., 7(1991), 767.
- 29) 山口仁志, 原口紘, 大河内春乃：分析化学, 40(1991), 271.
- 30) Y.akamura, K.Takahasi, O.Kujirai, H.Okochi : J. Anal. At. Spectrom., 5(1990), 501.
- 31) M.Kohri, O.Kujirai, K.Yamada, H.Okochi : Anal. Sci., 4(1988), 293.
- 32) 大河内春乃, 他：金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993), 323.
- 33) 伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃：分析化学, 35(1986), T33.
- 34) 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順二, 大河内春乃：日本金属学会誌, 52(1988), 797.
- 35) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃：分析化学, 34(1985), T57.
- 36) 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃：分析化学, 36(1987), T46.
- 37) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃：鉄と鋼, 77(1991), 179.
- 38) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃：鉄と鋼, 79(1993), 948.
- 39) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 井出邦和, 堀田 宏, 大河内春乃：分析化学, 44(1995), 143.
- 40) W.K.De Jongh : X-Ray Spectrom., 2(1973), 151.

- 41) JIS G 1256-1982 「鉄及び鋼の蛍光 X 線分析方法」, (1982).
- 42) 田中 勇, 佐藤公隆, 松本竜太郎: 分析化学, 24(1975), 423.
- 43) 郡 宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃: 分析化学, 32(1983), T117.
- 44) 斉藤守正, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 46(1982), 691.
- 45) 大河内春乃, 他: 金属材料技術研究所研究報告集 11, (1990), 237.
- 46) 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃: 分析化学, 43(1994), 933.
- 47) 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃: 分析化学, 44(1995), 537.
- 48) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃: 分析化学, 44(1995), 561.
- 49) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃: 分析化学, 45(1996), 575.
- 50) M.Kohri, K.Sato, K.Ide, Y. Inoue, H. Okochi: Anal. Sci., 13(1997), 141.
- 51) 井出邦和, 橋本伸哉, 大河内春乃: 分析化学, 43(1994), 933.
- 52) 大河内春乃, 郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和: 平成7年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集, 環境庁企画調整局環境研究技術課編 (1996), 4-1.
- 53) 柿田和俊: 第 8 回分析化学フォーラム「分析業務における QC&QA」, 日本分析化学会, (1996), p.7.
久保田正明: 第 7 回分析化学フォーラム「分析値の信頼性の向上」, 日本分析化学会, (1995), p.27.
- 54) 久保田正明: 1996年度東京理科大学分析科学セミナー「分析値の信頼性を向上させるために」, 東京理科大学生涯教育センター, (1996), p.1.

履 歴

生年月日 昭和12年 2 月 8 日（東京に生まれる）
本籍 神奈川県横浜市青葉区桜台22-38番地
現住所 神奈川県横浜市青葉区桜台22-38番地

I 学 歴

昭和28年 4 月 東京都立八潮高等学校 入学
昭和30年 3 月 東京都立八潮高等学校 卒業
昭和30年 4 月 東京教育大学理学部化学科 入学
昭和34年 3 月 東京教育大学理学部化学科 卒業

II 職 歴

昭和34年 4 月 金属材料技術研究所 第四部化学分析研究室 研究員
昭和45年 8 月 金属化学研究部 主任研究官
昭和56年 4 月 金属化学研究部 化学分析室 室長
昭和63年 4 月 計測解析研究部 第四研究室 室長
平成 2 年 6 月 金属材料技術研究所 特別研究官

III 学 位

昭和48年 7 月 工学博士号（名古屋大学）取得
「金属分析における極微量元素の分離濃縮に関する研究」

IV 受賞歴

平成元年 4 月 日本鉄鋼協会 西山記念賞
「鉄鋼分析における基準分析法の確立と多元素同時定量法の開発」

平成 3 年 5 月 科学技術庁長官業績表彰
「新金属系材料開発における化学分析評価法の研究」

平成 8 年 3 月 日本鉄鋼協会 浅田賞
「鉄鋼化学計測技術の高度化に関する研究」

論文リスト

I 原子吸光分析

1. 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量スズの定量
小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 47(1983), 676.
2. 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量アンチモンの定量
小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 48(1984), 542.
3. 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量テルル及びガリウムの定量
小林 剛, 広瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 49(1985), 67.
4. 水素化物発生原子吸光法による耐熱合金中の微量ヒ素及びビスマスの定量
広瀬文雄, 小林 剛, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, 34(1985), 67.
Trans. NRIM, 28(1986), 258.
5. mg 程度の試料を用いた溶液法の黒鉛炉原子吸光法による鋼中の微量元素定量
小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 50(1986), 921.
Trans. JIM, 29(1987), 524.
6. 8-キノリノールクロロホルム抽出/黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼石中の微量ガリウムの定量
長谷川信一, 小林 剛, 広瀬文雄, 大河内春乃: 分析化学, 36(1987), 371.
Trans. NRIM, 31(1989), 162.
7. 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量インジウムの定量
小林 剛, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 53(1989), 1123.
8. 黒鉛炉原子吸光法及び誘導結合プラズマ発光分析法によるニケイ化モリブデン中の微量不純物の定量
山口仁志, 小林 剛, 山田 圭, 大河内春乃: 分析化学, 39(1990), 19.
9. 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量ヒ素の定量
小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 39(1990), 497.
10. 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量アルミニウムの定量
小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 島田 靖: 日本金属学会誌, 55(1991), 970.
11. 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量元素の定量
小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 安彦兼次, 木村 宏: 鉄と鋼, 77(1991), 1916.
12. 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量亜鉛の定量
井出邦和, 工藤雅孝, 小林 剛, 山田 圭, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, 43(1994), 215.

II ICP 発光分析

13. Determination of Mn, Nb, P, S and Ti in Nb-containing pig irons by ICP

- O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H. Okochi : BUNSEKI KAGAKU, 33(1984), E95.
14. Analysis of heat-resistant alloys by ICP-AES with hydrofluoric acid-resistant sample introduction systems.
O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H. Okochi : Appl. Spectry, 40(1986), 962.
 15. 誘導結合プラズマ発光分析法による鉛精鉱脱鉛残留物の湿式酸化溶液中の9元素の定量
山田圭, 鯨井脩, 郡宗幸, 井出邦和, 大河内春乃 : 分析化学, 36(1987), T67.
Trans. NRIM, 31(1989), 90.
 16. 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによる鉄鋼の直接 ICP 発光分光分析
高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃 : 日本金属学会誌, 48(1984), 418.
Trans. NRIM, 28(1986), 188.
 17. 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによる高速度鋼の直接 ICP 発光分光分析
高橋旦征, 吉岡孝之, 中村佳右, 大河内春乃 : 日本金属学会誌, 49(1985), 463.
Trans. JIM, 28(1987), 524.
 18. 低圧スパーク放電とエアロゾルサイクロンによるジルコニウム及びジルコニウム合金の誘導結合プラズマ発光分析
高橋旦征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃 : 分析化学, 35(1986), 662.
Trans. NRIM, 30(1988), 87.
 19. Analysis of Ni-base and Co-base heat-resistant alloys by single column anion exchange chromatography and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
M.Kohri, O.Kujirai, K.Yamada, H.Okochi : Anal. Sci., 4(1988), 293.
 20. Simultaneous determination of As, Sb, Se, Te in Mo by continuous hydride generation and ICP-AES
O.Kujirai, M.Kohri, K.Yamada, H.Okochi : Anal. Sci., 6(1990), 379.
 21. Determination of rare earth elements in Y, La, Gd and Yb matrices using an Echelle-type spectrometer and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
Y.Nakamura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi : J.Anal. At. Spectrom., 5(1990), 501.
 22. Simultaneous determination of traces of impurities in high-purity molybdenum and molybdenum trioxide by coprecipitation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H.Okochi : Fresenius J. Anal. Chem., 309(1991), 133.
 23. 陽イオン交換分離/誘導結合プラズマ発光分析法による炭化ケイ素中のアルミニウム及びカルシウムの定量
山口仁志, 原口紘, 大河内春乃 : 分析化学, 40(1991), 271.
 24. Determination of boron in iron disilicide and high-purity iron by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after anion exchange chromatography.
K.Yamada, H.Yamaguti, O.Kujirai, H.Okochi : Mater. Trans. JIM, 32(1991), 480.

25. Determination of impurities in vanadium disilicide and vanadium pentoxide by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after matrix separation. M.Kohri, O.Kujirai, H.Okochi : Anal. Sci., 7(1991), 767.
26. Determination of traces of impurities in molybdenum disilicide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after corecipation. O.Kujirai, K.Yamada, M.Kohri, H.Okochi : Anal. Sci., 7(1991), 99.
27. On-line enrichment and determination of trace sulfur in high-purity iron samples by flow injection and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. K.Yamada, C.W.McLeod, O.Kujirai, H.Okochi : J. Anal. At. Spectrom., 7(1992), 661.
28. Evaluation of an axially and radially viewed ICP using an Echelle spectrometer with wavelength modulation and second-derivative detection. Y.Nakanura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi, C.W.McLeod : J. Anal. At. Spectrom., 9(1994), 751.
29. Evaluation of electrothermal vaporization, emission intensity-time-wavelength measurement and time resolution combined with an axially viewed horizontal inductively coupled plasma using an Echelle spectrometer with wavelength modulation. Y.Nakanura, K.Takahashi, O.Kujirai, H.Okochi : J. Anal. At. Spectrom., 12(1997), 349.

III 高周波溶解遠心鑄造法と発光分光分析

30. 高周波溶解遠心鑄造による発光分光分析用試料調製法の検討
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子 : 日本金属学会誌, 40(1976), 638.
Trans. NRIM, 19(1977), 19.
31. 高周波溶解遠心鑄造による高合金鋼及びニッケル基合金の機器分析用試料調製法
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子 : 日本金属学会誌, 41(1977), 492.
Trans. NRIM, 19(1977), 293.
32. 高周波溶解遠心鑄造による検量線作成用試料調製法の検討
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子 : 日本金属学会誌, 42(1978), 409.
Trans. NRIM, 21(1979), 106.
33. 高周波溶解遠心鑄造による工具鋼と鋼速度鋼の機器分析用試料の検討
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子 : 日本金属学会誌, 43(1979), 146.
Trans. NRIM, 22(1980), 23.
34. ニッケル基耐熱合金の定時間積分-発光分光分析法
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子 : ACS/CSJ Chemical congress abstracts Part I No. 229(1979).
日本金属学会誌, 44(1980), 324.
Trans. NRIM, 23(1981), 35.

35. 高速度鋼の定時間積分ー発光分光分析法と高周波溶解遠心鑄造試料の検討
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 44(1980), 331.
Trans. NRIM, 23(1981), 100.
36. 定時間積分ー発光分光分析法による工具鋼と鋼速度鋼の検量線の一元化と補正法の検討
大河内春乃, 高橋旦征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 45(1981), 100.
Trans. NRIM, 24(1982), 161.
37. 定時間積分ー発光分光分析法によるニッケル基耐熱合金と耐熱合金中の微量元素の定量
高橋旦征, 大河内春乃, 伊藤真二, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 46(1982), 394.
Trans. NRIM, 25(1983), 97.
38. 電解鉄希釈ー高周波溶解遠心鑄造試料による耐熱合金中主成分元素の発光分光分析
鈴木俊一, 佐藤幸一, 中村佳右, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 47(1983), 211.
Trans. NRIM, 26(1984), 243.

IV 蛍光X線分析及び質量分析

39. 理論 α 係数を用いるガラスビード法によるニオブ含有スラグの蛍光X線分析
佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 34(1985), T57.
Trans. NRIM, 29(1987), 43.
40. 理論 α 係数を用いる補正法によるニッケル基耐熱合金の蛍光X線分析
伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, 35(1986), T33.
Trans. NRIM, 29(1987), 163.
41. 理論 α 係数を用いるガラスビード法によるニッケル基耐熱合金粉の蛍光X線分析
佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃: 分析化学, 36(1987), T46.
Trans. NRIM, 30(1988), 146.
42. ファンダメンタル・パラメータ法によるチタン合金の蛍光X線分析
伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 52(1988), 575
Trans. NRIM, 30(1989), 283.
43. ファンダメンタル・パラメータ法によるニッケル基耐熱合金の蛍光X線分析
伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 54(1990), 575.
44. 酸分解／ガラスビード法によるチタン合金の蛍光X線分析
佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77(1991), 179.
45. ミリグラム量酸化物超電導体試料の理論 α 係数補正蛍光X線分析
佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 79(1993), 948.
46. 同位体希釈ースパークイオン源質量分析法による鋼合金鋼, 耐熱合金中のタングステンの定量
斉藤守正, 山田 圭, 大河内春乃, 広瀬文雄: 分析化学, 32(1983), 297.
Trans. NRIM, 27(1985), 169.

47. 同位体希釈ースパークイオン源質量分析法によるジルカロイ中の Hf, Sn 及び Ni の同時定量
広瀬文雄, 山田 圭, 大河内春乃, 斉藤守正: 分析化学, 32(1983), 297.
48. グロー放電質量分析法による金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Td 中の希土類元素の定量
広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77(1991), 600.
49. Comparatine study of determination of micro-amount of boron in high-purity molybdenum a spectrophotometric method using curcumin SSMS and GDMS
M.Saito, F.Hirose, H.Okochi: Anal.Sci., 11(1995), 695.

V 非金属元素の分析

50. 燃焼－赤外線吸収法による鉱石及びフェロアロイ中の硫黄の定量
伊藤真二, 大河内春乃: 分析化学, 31(1982), 153.
Trans. NRIM, 26(1984), 82.
51. 燃焼－赤外線吸収法によるスラグ中の硫黄の定量
郡 宗幸, 伊藤真二, 佐藤幸一, 大河内春乃: 分析化学, 32(1983), T117.
Trans. NRIM, 27(1985), 57.
52. インパルス融解法によるジルコニウム, チタン及びそれらの金属中の酸素定量における金属浴法の比較検討
吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 49(1985), 469.
Trans, NRIM, 30(1988), 23.
53. 不活性ガス融解法によるアルミニウム及びアルミニウム合金粉中の酸素の定量
吉岡孝之, 山口仁志, 大河内春乃, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, 49(1985), 450.
54. Determination of trace silicon in pure iron oxide by comined distillation-spectrophotometry
H.Yamaguchi, T.Kobayashi, Y.Nakamura, H.Okochi: Fresenius Z. Anal. Chem., 326 (1987), 562.
55. ニケイ化モリブデン及びフェロシリコン中のケイ素の電位差滴定法のためのフッ化物イオン選択性電極の利用
中村佳右, 山口仁志, 大河内春乃: 分析化学, 35(1986), 603.
Trans. NRIM, 30(1988), 234.
56. 不活性ガス融解法による高純度鉄中の微量酸素の定量
高張友夫他14名: 鉄と鋼, 78(1992), 774.
57. 不活性ガス融解赤外線吸収法による高純度鉄中の極微量酸素の定量
吉岡孝之, 大河内春乃: 日本金属学会誌, 56(1992), 81.
Mater. Trans. JIM, 34(1993), 504.
58. フッ化物分離／モリブドケイ酸青吸光光度法による V, Zr, Nb, Ta 中の微量ケイ素の定量
中村佳右, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, 41(1992), 479.

59. フッ化物分離／モリブドケイ酸青吸光光度法による黒鉛中の微量ケイ素の定量
山口仁志, 山田 圭, 大河内春乃, 長谷川良佑: 分析化学, 42(1993), 141.

VI 分離分析（く形波ポーラログラフ法と吸光光度法）

60. く形波ポーラログラフ法によるスズの定量
須藤恵美子, 小川春乃: 日本金属学会誌, 28(1964), 421.
Trans. NRIM, 11(1969), 236.
61. く形波ポーラログラフ法による鉄鋼及びアルミニウム中の微量マンガンの定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 17(1967), 338.
62. く形波ポーラログラフ法による鉄鋼中微量ヒ素の定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 18(1969), 507.
63. く形波ポーラログラフ法による鉄鋼及び金属中微量のクロム定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 18(1969), 501.
Trans. NRIM, 13(1971), 8.
64. く形波ポーラログラフ法による鉄鋼属中微量アンチモンの定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 18(1969), 1376.
Trans. NRIM, 13(1971), 37.
65. く形波ポーラログラフ法による微量チタンの定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 19(1970), 659.
Trans. NRIM, 13 (1971), 105.
66. く形波ポーラログラフ法によるニッケル中の微量銅の定量
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 20(1971), 683.
Trans. NRIM, 14(1972), 96.
67. An application of EDTA masking coprecipitation method in the trace analysis of metals.
H.Okochi, N.Oyori, E.Sudo: 国際分析化学会議要旨集 (京都), (1972), p.553.
68. EDTA マスキングー共沈分離法による鉛中微量ビスマスと鉄の分離・濃縮
須藤恵美子, 大河内春乃: 分析化学, 22(1973), 783.
Trans. NRIM., 15(1973), 234.
69. 高純度クロム中のカドミウムの定量
俣野宣久, 川瀬 晃, 小川春乃: 金属材料技術研究所報告, 4(1961), 83.
70. 高純度クロム中のスズの定量
川瀬 晃, 小川春乃: 分析化学, 11(1962), 1155.
71. Study of separation and concentration of ultra-trace elements in analysis of metals.
H.Okochi: Trans. NRIM, 17(1975), 201.

72. Spectrophotometric study of the complex of lanthanum and alizarin red S.
T.Kawashima, H.Ogawa, H.Hamaguchi : Talanta, 8(1961), 552.
 73. 高純度クロム中リンの定量
柳原 正, 俣野宣久, 川瀬 晃, 小川春乃 : 分析化学, 10(1961), 467.
Trans. NRIM, 6(1964), 196.
 74. 陽イオン交換分離-オキシシン抽出吸光光度法による鉄鋼中の微量アルミニウムの定量
大河内春乃 : 分析化学, 20(1971), 1381.
 75. マグネシウム-アルミニウム合金中のベリリウムの吸光光度定量法
須藤恵美子, 大河内春乃 : 分析化学, 13(1964), 406.
Trans. NRIM, 11(1969), 341.
 76. 第4級アンモニウム塩によるコバルト-4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシン錯体抽出を利用した鉄鋼中の微量コバルトの定量
大河内春乃 : 分析化学, 21(1972), 51.
Trans. NRIM, 15(1973), 124.
- VII 環境分析
77. 深海底土の低希釈率による理論 α 係数補正/蛍光X線分析
佐藤幸一, 郡 宗幸, 井出邦和, 堀田 宏, 大河内春乃 : 分析化学, 44(1995), 143.
 78. 固相抽出による海水中有機スズ化合物の濃縮分離
郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃 : 分析化学, 43(1994), 933.
 79. バッチ式固相抽出法による海水中有機スズ化合物の分離濃縮
郡 宗幸, 佐藤幸一, 井出邦和, 井上嘉則, 大河内春乃 : 分析化学, 44(1995), 537.
 80. 液体クロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析法による有機スズ化合物のスペシエーション
佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃 : 分析化学, 44(1995), 561.
 81. 黒鉛炉原子吸光法による底質土中総スズの定量
井出邦和, 橋本伸哉, 大河内春乃 : 分析化学, 43(1994), 933.
 82. 水素化物パージ&トラップ/ICP 質量分析法による有機スズ化合物のスペシエーション
佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃 : 分析化学, 45(1996), 575.
 83. Solid phase extraction for the speciation of organotin compounds in shellfish samples.
M. Kohri, K. Sato, K. Ide, Y. Inoue, H. Okochi : Anal. Sci., 13(1997), 141.
 84. Exposure assessment in environmental pollution-an example of organotin pollution-
H. Okochi : Proceedings of the international workshop on "environmental mercury pollution and its health effects in Amazon river basin". (1994), 113 (Rio de Janeiro).

85. 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究
大河内春乃，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和：
平成 3 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集，
環境庁企画調整局環境研究技術編，(1992)，5-1.
86. 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究
大河内春乃，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和：
平成 4 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集，
環境庁企画調整局環境研究技術編，(1993)，5-1.
87. 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究
大河内春乃，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和：
平成 5 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集，
環境庁企画調整局環境研究技術編，(1994)，3-1.
88. 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究
大河内春乃，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和：
平成 6 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集，
環境庁企画調整局環境研究技術編，(1995)，4-1.
89. 日本近海における有機スズ汚染の評価方法並びに計測システムの確立に関する研究
大河内春乃，郡 宗幸，佐藤幸一，井出邦和：
平成 7 年総合研究プロジェクト別環境保全研究成果集，
環境庁企画調整局環境研究技術編，(1996)，4-1.

VIII 解説及び総説など

1. く形成ポーラログラフ法による鉄鋼中の微量元素の定量 (I)
須藤恵美子，大河内春乃：分析機器，7(1972)，518.
2. く形成ポーラログラフ法による鉄鋼中の微量元素の定量 (II)
須藤恵美子，大河内春乃：分析機器，7(1972)，679.
3. 無機材料の蒸発（揮発，蒸留，昇華）分離
須藤恵美子，大河内春乃：分析化学，22(1973)，787.
4. 鉄鋼中の非金属介在物及び析出物の状態分析
大河内春乃：ぶんせき，(1975)，816.
5. グロー放電スペクトロメトリーによる鉄鋼表面分析
大河内春乃：ぶんせき，(1980)，228.
6. 金属材料の機器分析に関する研究
須藤恵美子，大河内春乃，他：金属材料研究所研究報告集，2(1981)，196.
7. 鉄鋼分析－原子吸光による鉄鋼中の極微量元素の定量－

鯨井 脩, 大河内春乃: ぶんせき, (1983), 274.

8. 金属・金属酸化物

大河内春乃: ぶんせき, (1983), 556.

9. 金属材料の極微量分析並びに多元素同時定量に関する研究

大河内春乃, 他: 金属材料技術研究所研究報告集, 5(1984), 119.

10. 黒鉛炉原子吸光法による金属材料中の微量成分の定量

大河内春乃, 小林 剛: 鉄鋼基礎共同研究会 第8回高純度鋼部会資料, (1986).

11. 化学分析法の新しい展開

大河内春乃: 金属 臨時増刊号, (1986). 79.

12. 金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究

大河内春乃, 他: 金属材料技術研究所研究報告集, 8(1987), 163.

13. 金属分析

大河内春乃: 日本金属学会会報, 26(1987), 683.

14. 金属材料のファーンネス分析におけるプラットフォームの利用

大河内春乃: PE 分析技術セミナー原子発光分析の進歩ー, (1987).

15. 元素分析の可能性と限界

大河内春乃: 日本金属学会会報, 27(1988), 200.

16. 金属中水素及び微量硫黄の定量法に関する調査研究

大河内春乃, 鈴木俊一, 伊藤真二: 日本学術振興会製鋼第19委員会 化学計測技術協議会19委-10888, (1988), 200.

17. 原子吸光と ICP 発光分析

大河内春乃: 材料科学, 25(1988), 141.

18. アルミニウム及びアルミニウム合金分析法

大河内春乃, 高橋旦征: 鉄と鋼, 75(1989), 406.

19. 化学分析ー最近の超微量分析

大河内春乃, 小林 剛, 伊藤真二: 鉄と鋼, 77(1991), 1889.

20. 非鉄金属

大河内春乃: ぶんせき, (1990). 404.

21. 金属材料及びプロセス開発に伴う分析法の確立に関する研究

大河内春乃, 他: 金属材料技術研究所研究報告集, 11(1990), 237.

22. 新超電導材料の創製に関する基礎的研究

小川 恵一，他：金属材料技術研究所研究報告集，11(1990)，417.

23. 高感度分析評価技術

大河内春乃：平成2年度金属材料技術研究所研究発表会概要集，(1990)，1～8.

24. 最近の化学分析法の自動化

大河内春乃：金属－91/8臨時増刊号－最近の画像解析と自動分析－，(1990)，80～85.

25. 純度と化学分析

大河内春乃：東京都立工業技術センター 中小企業技術者短期講習会テキスト（平成3年11月）1.

26. プラズマスペクトロスコープにおける高感度測光法の可能性に関する基礎研究

大河内春乃，鯨井 脩，中村桂右，山田 圭，高橋旦征：金属材料研究所研究報告集，13(1992)，143.

27. 金属材料開発に伴う分析法の確立に関する研究

大河内春乃，他：金属材料技術研究所研究報告集，14(1993)，323.

28. 極微量分析の現状と定量下限（特集）

序－極微量分析の課題－

大河内春乃：まてりあ，33(1994)，305.

29. 極微量分析の現状とその限界

大河内春乃：第19回高性能・高純度製品開発のための分析・評価技術－最新の機器展示・講演会講演要旨集，(1995)，69.

30. 鉄及び鋼の JIS 分析方法を中心に

大河内春乃：平成7年度環境科学・光源研究部会・物質研合同講演会

公定法－環境基準，JIS，ISO－を支えるスペクトロスコープ講演要旨集（平成7年7月）

国立教育会館（日本分光学会），(1995)，5.

31. 金属中介在物評価技術に関する概説

日本金属学会シンポジウム予稿

「金属中介在物評価技術の現状と展望」，(1985). 1.

32. 金属材料の高感度直接分析法並びに分離分析法に関する研究

長谷川良佑，他：金属材料技術研究所研究報告集，8(1987)，163.

金属材料の化学計測技術高度化に関する研究

大河内春乃

NRIM Special Report
(Research Report)
No.97-01

発行日：平成9年3月31日

発行者連絡先：

武藤英一

企画室

金属材料技術研究所

〒305 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL0298-59-2045 FAX:0298-59-2049

Copyright ©1997

金属材料技術研究所

所長 岡田雅年
