

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6
[技術情報室]

ガラス固化体中のナトリウム分析法開発

(黒鉛カップ直接導入-ICP 発光分析法)

1990年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



ガラス固化体中のナトリウム分析法開発 (黒鉛カップ直接導入ー I C P 発光分析法)

後藤 浩仁* 三代 弘幸**

菅沼 隆* 園部 次男*

富樫 昭夫*

要 旨

ガラス固化体中のナトリウム含有率は、ガラスの溶融性や浸出率など大部分のガラス特性に影響をおよぼすことから、固化体の品質保証上重要な分析項目である。

従来、ガラス中のナトリウムは、ふっ化水素酸ー塩酸などの混酸で試料を分解したのち原子吸光法や蛍光分析法などの化学分析法によって定量されるが、腐食性試薬の取扱い制限から、セル内分析にこれらの方法を適用することは困難である。そこでガラス固化技術開発施設(TVF)における分析技術として、黒鉛カップ直接導入ー I C P 発光分析法(固体直接導入法)を検討し、ガラス固化体中のナトリウム直接定量法として十分適用できることを確認した。

この方法によれば、酸化ナトリウム含有率4.87~11.0%のガラス標準試料による検量線は良好な直線性を示し、発光強度に対する相関係数は0.9990が得られた。

また、本法の正確さ及び精度を模擬ガラス固化体(Na₂O含有率8.60~10.0%)の分析試験によって評価した結果、化学分析法に対する定量値の偏りは、偏差率として+3.09~−4.07%であり、この定量値の相対標準偏差は、1.76~3.20%であった。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

** 検査開発株式会社

目 次

1. はじめに	1
2. ガラス固化体の組成	3
2.1 ガラス固化体の構成	3
2.2 ガラス添加剤の組成	3
2.3 ガラス固化体組成の代表例	4
3. 分析装置の原理と構成	5
3.1 ICP発光分光分析法	5
3.2 黒鉛カップ直接導入-ICP分析法	6
4. 実験装置及び構造	10
4.1 実験装置	10
5. 実験結果及び考察	18
5.1 分析線の選択	18
5.2 DI-ICP発光分析法によるナトリウムの蒸発特性（基礎試験）	18
5.3 試料採取方法の検討（溶液分散法）	20
5.4 DI-ICP測定条件の検討（実用化試験）	23
6. 分析試験結果	47
6.1 分析試験の概要	47
6.2 分析試験方法	47
6.3 供 試 料	48
6.4 DI-ICP発光分析試験条件	48
6.5 分析結果及び評価	49
7. ま と め	55
8. 今後の検討課題	56
9. 参考文献	57

1. はじめに

我が国における高レベル放射性廃棄物の処理処分に関する技術開発は、ホウケイ酸ガラスによるガラス固化が基本方針として示されており、事業団においてガラス固化技術に関する各種の研究開発が進められている。

ガラス固化体の化学組成は、ガラス固化プロセス制御の容易性及び固化体の長期安定性などに直接関係することからガラス固化体の構成成分であるケイ素、ホウ素などをはじめとして、廃棄物成分として固化体中に包蔵されるF P成分などの含有率も厳しく濃度管理される。特にガラス固化体中のナトリウムは、廃棄物成分であると同時にガラス溶融時の融剤として固化体構成上の必須成分となっており、浸出率、高温粘性をはじめガラス特性に大きな影響をおよぼすことから、これらの特性を満足する最適なナトリウム含有率は10 wt%前後とされている。このことから、現在建設が進められているガラス固化技術開発施設 (Tokai Vitrification Facility: TVF) では、ガラス固化体中の酸化ナトリウム含有率を 10.0 ± 2.0 wt%で管理することになっている。

従来、ガラス中の成分含有率は、ふっ化水素酸-塩酸などの混酸で試料を分解したのち、発光分析法、原子吸光法及び蛍光分光法によって定量されるが、腐食性試薬の使用制限から、この方法をセル内分析に適用することは困難である。これらの理由から、高レベル放射性物質研究施設 (CPF) におけるガラス固化体中の化学組成分析は、ナトリウム系融剤による酸化融解によってガラスを分解し、溶液化したのち、直流プラズマ発光分析法 (DCP発光分析法) によって行われている。したがってガラスの構成成分、F P成分などほとんどの元素について定量評価が可能であるものの、ナトリウムの定量評価ができないのが現状であり、TVFに向けたナトリウムのセル内分析技術開発が課題となっている。

筆者らは、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP発光分析法) の熱特性、光源としての安定性及び化学的な分解操作を伴わない非破壊分析法に着目し、固体試料を直接アルゴンプラズマ中に導入して試料中の目的成分を励起発光させ、そのスペクトル線強度から目的成分を定量する黒鉛カップ直接導入-ICP発光分析法 (DI-ICP) いわゆる固体ICP発光分析法によるガラス固化体中のナトリウム分析法開発に着手した。

セル内分析法として本法を適用するためには①セル内で使用可能な遠隔操作型ICP発

光分析装置の実用化 ②微量ガラス試料のサンプリング法の確立が課題となる。遠隔操作型 ICP 発光分析装置は TVF 向けのシステムとして当室において開発を進めており、現在、コールドモックアップ試験を通じて改良点の抽出を行っている。(PNC ZN8410 89-055 セル内操作型 ICP 発光分光分析装置の開発を参照)

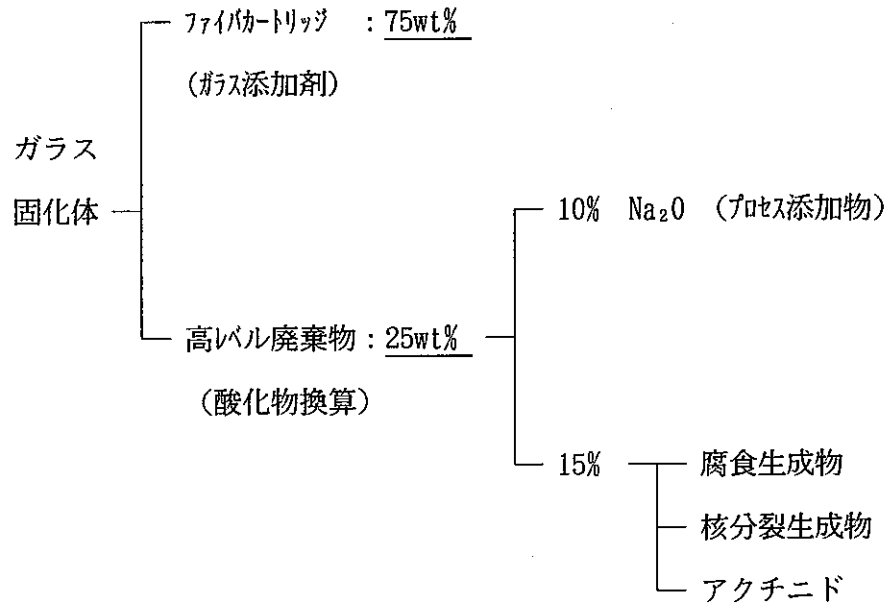
一方、今回のような高濃度試料の直接分析に DI-ICP 発光分析法を適用するためには、微量の試料を黒鉛カップ中に正確に秤取り、プラズマ中に導入される元素の総量を規制することによってマトリックス効果を軽減し、定量性を確保する必要が生じる。なぜならば、DI-ICP 発光分析法におけるプラズマ温度は約 2,500℃と言われ、試料の化学形態や共存成分によってナトリウムの蒸発特性が複雑に変化し、定量性に影響を与えたと考えられるからである。しかし、セル内の遠隔操作を考慮した場合、 $\mu\text{g}\sim\text{mg}$ オーダーの試料を直接サンプリングすることは技術的に困難であることから、液体中に試料粉末を分散させ、液体中での分散希釈効果を利用して微量試料を精度良く採取する方法を検討した。この場合、分散媒体の選定、分散方法、粉体の形状及び分散濃度が本法の精度、正確さを決定する要因となることから、各パラメータにおける測定条件を詳細に検討した。また、化学形態の異なる各種金属を励起発光させ、プラズマ温度を推定し、ガラス中のナトリウム分析用励起光源としての妥当性を評価した。

本書は、これらの試験において得られた知見、成果を収録したものである。

2. ガラス固化体の組成

事業団において、これまでに得られたR & Dの成果を基に開発されたガラス固化体の構成及びガラス固化体組成の代表例を示す。

2. 1 ガラス固化体の構成



2. 2 ガラス添加剤の組成

ガラス添加剤の受入れ基準は以下の通りである。

PF798組成				
SiO ₂	62.3	±	1.0	wt%
B ₂ O ₃	19.0	±	1.0	
Al ₂ O ₃	6.7	±	0.5	
Li ₂ O ₃	4.0	±	0.5	
CaO	4.0	±	0.5	
ZnO	4.0	±	0.5	
(Total	100.0		wt%)

2. 3 ガラス固化体組成の代表例

表-2.1は、事業団において開発されたガラス固化体の参照組成の中から代表的な組成値を示したものであり、廃棄物含有率が酸化物換算で25%となっている。

表-2.1 ガラス固化体組成の代表例

成 分	組 成 (wt%)
SiO ₂	46.7
B ₂ O ₃	14.3
Al ₂ O ₃	5.0
Li ₂ O	3.0
CaO	3.0
ZnO	3.0
Na ₂ O	9.6
P ₂ O ₅	0.3
Fe ₂ O ₃	1.9
NiO	0.5
Cr ₂ O ₃	0.5
F P 酸 化 物	9.8
ア ク チ ニ ド 酸 化 物	2.4
計	100.0

3. 分析装置の原理と構成

3. 1 ICP発光分光分析法

誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) の発生は、Babat の 2 ~77MHz, 100KW, push-pull vacuum tube oscillator, 0.1 ~760Torr, 石英管 (径15cm, 長さ150cm) 中の放電で確認され、その後1961年より Reed らによって ICPの発生、安定、閉じ込めなどの研究が進められた。このReedの ICPを発光分光分析に応用したのがFasselらであり、その後も多くの研究改良が加えられ、現在は液体試料の微量元素分析法としての完成度を高め、各分野で広く応用されている。

ICP発光分析装置は、図-3.1に示すようにプラズマトーチ、分光器、データ処理装置等によって構成される。プラズマトーチは、図-3.2に示すような石英製の3層構造 (Fassel型) のトーチが用いられ、この中に流したアルゴンガスを高周波電力によって励起し、約9,000Kの高温プラズマを発生させる。この高温プラズマ中に図-3.2に示すネブライザ (霧化器) で霧状にした試料を導入して励起発光させ、その発光スペクトルを分光器で検出して目的元素を定量する方法が ICP発光分析法である。

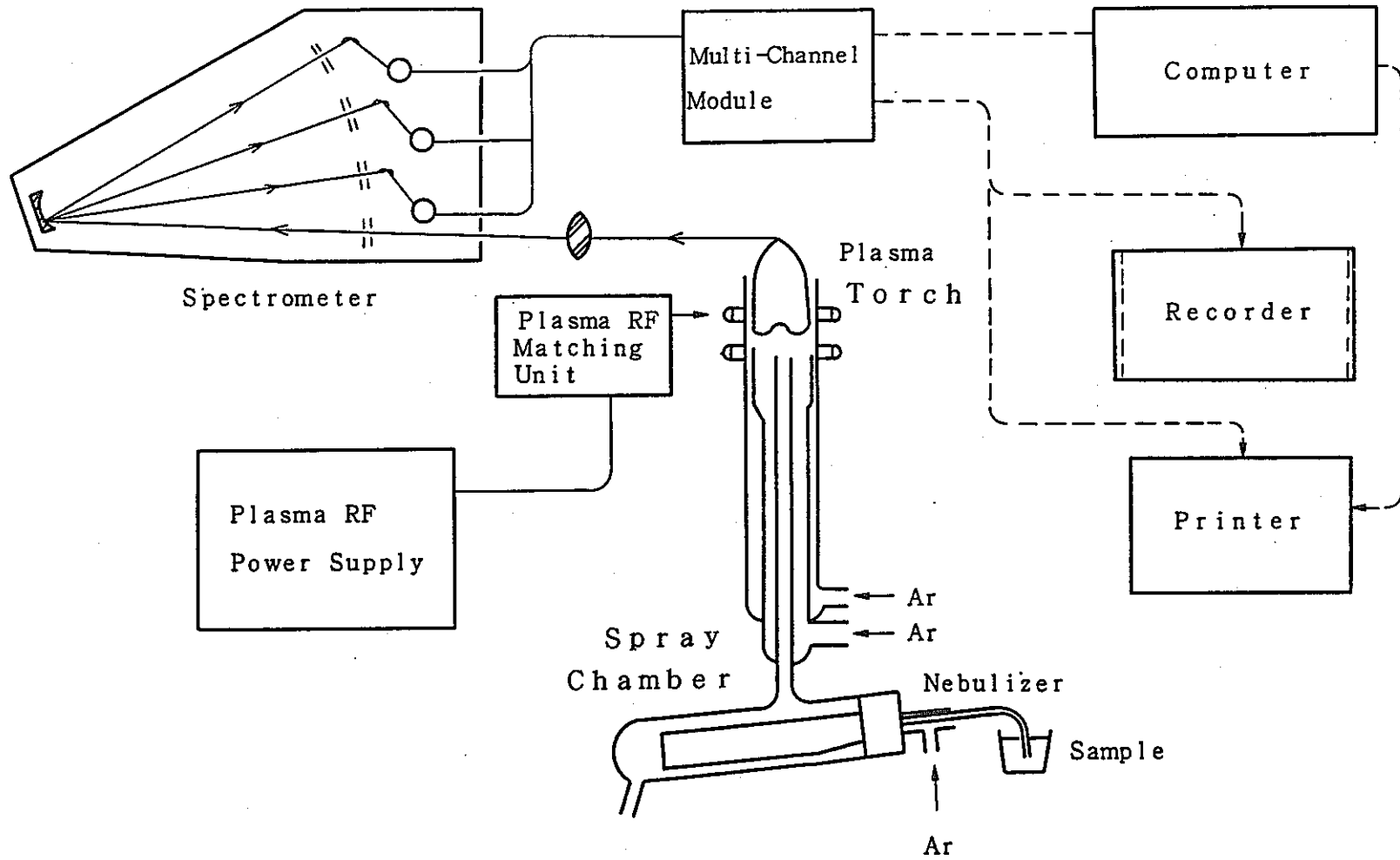
ICPの特長は、導体断面中の電流密度が一様に分布せず、導体内部より表面層に集中する現象、すなわち高周波電流の表皮効果 (Skin effect) によって断面がドーナツ状のプラズマを形成する点にあり、このプラズマの中心部を試料粒子が通過するときに試料粒子は周囲から約6,000Kにまで加熱され、高沸点の化合物も完全に励起されるので、ほとんどの元素が高感度で検出される。また、ICPはマトリクス効果 (Matrix effect) が少なく、測定濃度範囲 (Dynamic range) が4~5桁と広いことも特長である。

組み合わせる分光器は、目的に応じてモノクロメータ (単元素分析用) やポリクロメータ (多元素分析用) が用いられ、分光器の逆線分散は0.1 ~0.48nm/mm 程度のものが主流である。

3. 2 黒鉛カップ直接導入-ICP分析法

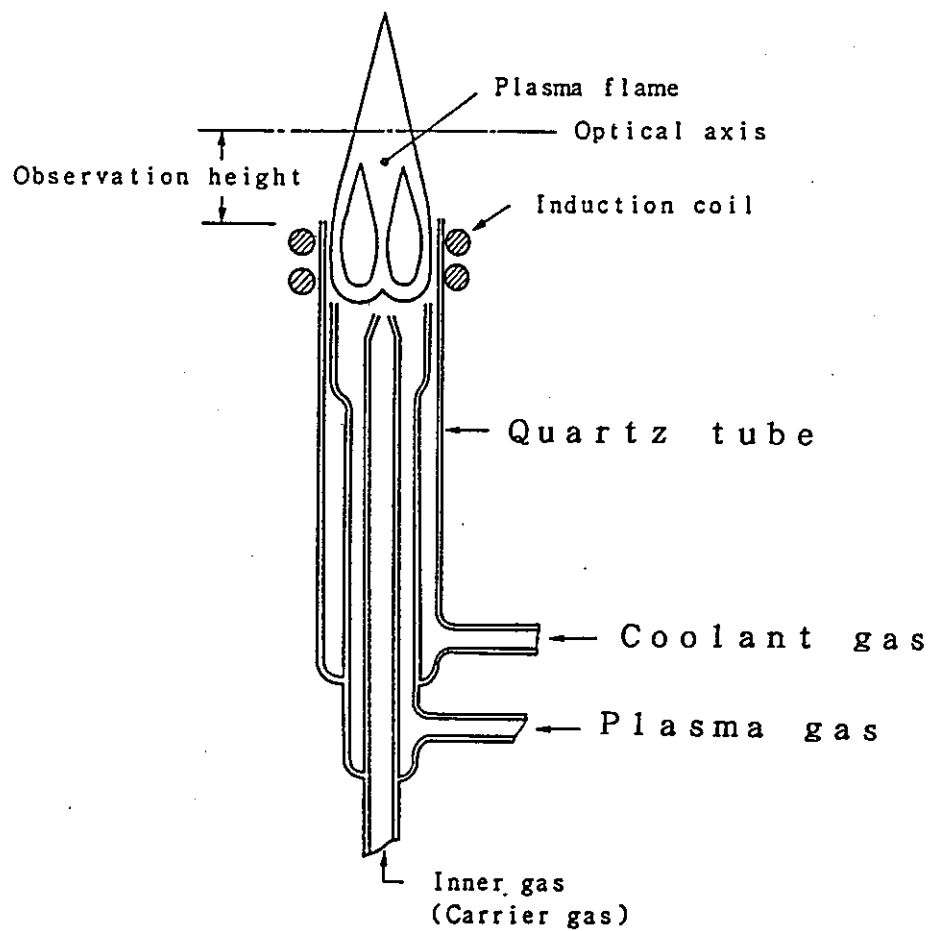
黒鉛カップを用いてプラズマ中へ溶液試料を直接導入する黒鉛カップ直接導入(Direct Inertion: DI)-ICP発光分析法は、1979年にSalin とHorlick によって最初に報告されている。その後、国内では原口、梅本、久保田らにより種々の検討が試みられている。しかし、固体試料を直接ICP法で分析した例は報告されていない。その一つの理由として、ICP発光分析法は、ppm オーダーの極微量濃度範囲をカバーする分析技術として開発された手法であり固体試料を直接導入することによって生ずるプラズマ温度の低下、プラズマの不安定化や固体発光分析特有の分別蒸発による分析精度の低下などを懸念してのことと考えられる。

黒鉛カップ直接導入法で用いられるトーチは、図-3.3に示す通常のプラズマトーチのチェンバ部を取り除いた中心部の内径が約10mmの石英製トーチである。溶液試料を注入する黒鉛カップは、図-3.4のような外径5mm、長さ38mmのネック電極(例えば米国Ultra Carbon Co.製)が用いられ、この黒鉛カップに20 μ l程度の試料を注入する。これを黒鉛カップ導入部のリフトバーでプラズマトーチに挿入し、プラズマ下部の低温部分で溶媒を乾燥した後、プラズマ中に導入して加熱し、カップ内部の元素を励起発光させる。黒鉛カップ中の元素を全量発光させ、その信号強度を測定するので感度、S/B比の向上が期待できる。プラズマ中で加熱される黒鉛カップの温度は2,500~3,000 $^{\circ}$ Cと推定されるが、前述したようにアーク放電などを利用する固体発光法でみられる分別蒸発、いわゆる元素及びその化学形態によって蒸発気化速度が異なる点にデータ解析上の注意が必要である。

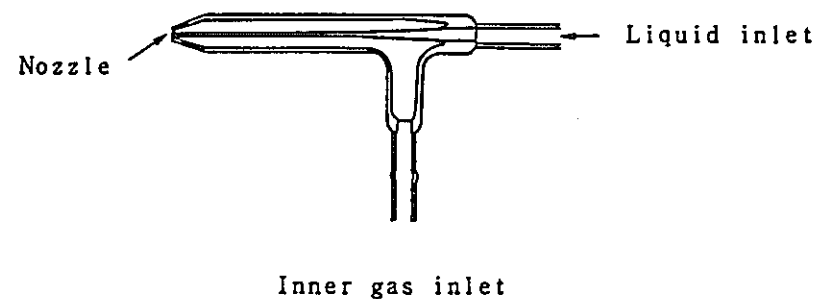


- 7 -

图-3.1 ICP 发光分光分析装置



a) Inductively coupled plasma torch



b) Concentric glass nebulizer

図-3.2 ICP トーチ及びネブライザ

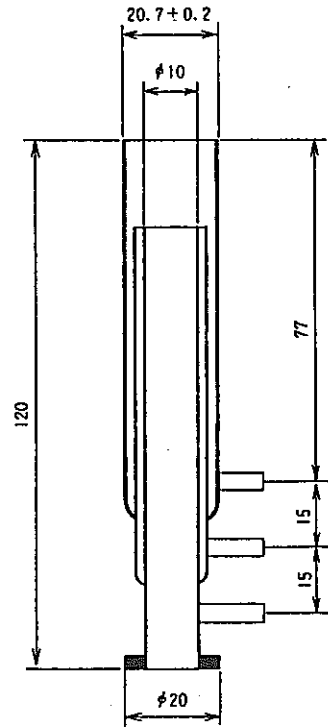


図-3.3 石英トーチ(黒鉛カップ導入用)

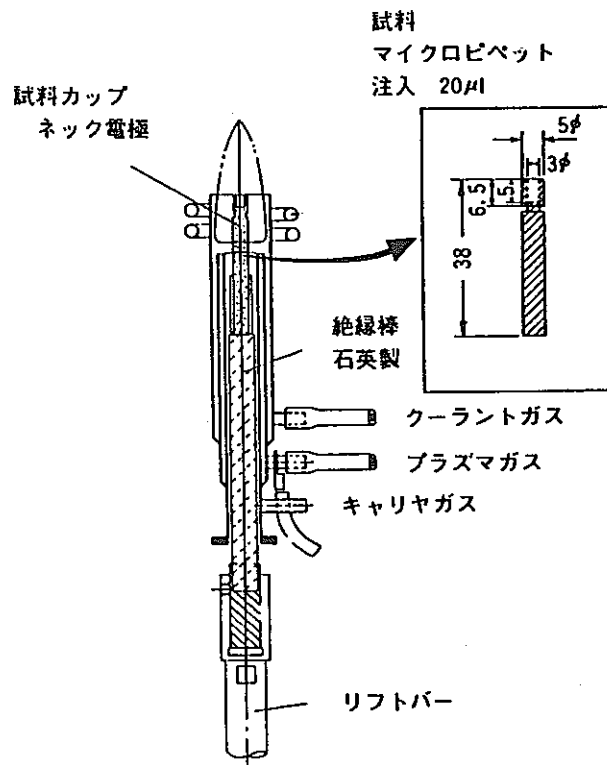


図-3.4 黒鉛カップ導入部

4. 実験装置及び構造

4. 1 実験装置

実験装置は、図-4.1に示すようにD I 発光装置、光伝送ケーブル、分光器及びデータ処理装置から構成される。D I 発光装置は、当プロセス・分析開発室において開発したセル内操作型D I - I C P 発光装置を用いた。分光器は、エシエル回折格子分光器（米国 Spectra Metrics Co.）を用い、光信号の伝送には、セル内操作を考慮して高純度石英ファイバ（三菱電線）を用いた。また出力されるナトリウムの発光強度信号はクロマトデータ処理装置（島津 CR-4A）を利用し、ピーク強度、ピーク面積等の解析を行った。

なお、分光器の波長校正には中空陰極放電管（浜松フォトニクス）を用いた。以下に各装置の概略を示す。

(1) D I - I C P 発光装置

D I - I C P 発光装置は、I C P 発光部（固体・液体兼用）と黒鉛カップ導入部から成り、発光部は高周波コイル、プラズマトーチ、同調結合器などほとんどの部品がマニピレータで着脱交換できるように改造されている。また、光ファイバ接続部には石英系集光レンズが配置され、入射光を効率的にファイバに集束できる。

導入部は、D C パルスモーターで上下するアームと黒鉛カップを保持するリフトバーから成り、コントローラーによってプラズマトーチへ導入する黒鉛カップの動作を制御できる。図-4.2に装置概念図を、写真-4.1及び写真-4.2にD I - I C P 発光装置外観、黒鉛カップの写真を示した。

(2) エシエル回折格子分光器

米国 Spectra Metrics Co. 製（現Applied Research Laboratories）

①型 式：Spectra Span III B

②光 学 系：ツェルニターナ型

③分 散 素 子：エシエル型回折格子

④焦 点 距 離：750 mm

⑤逆 線 分 散：0.06nm/mm(200nm)～0.24nm/mm(800nm)

エシェル回折格子は、従来の平面回折格子とプリズムを合体させた分散素子であり、焦点面におけるスペクトルは、波長（X）と次数（Y）に分散・分離される。

すなわち90次という高次数のスペクトル分散が可能であるため、短焦点距離ながら従来の分光器の5～10倍の分解能を得ることができる。

エシェル回折格子分光器の概念図を図-4.3に、写真-4.3に分光器外観を示した。

(3) 光ファイバ

三菱電線工業(株)製耐放射線性ファイバ（可視、紫外伝送用）

①材 質：合成石英（コア）／F. Bドープ石英（クラッド）

②ファイバの種類：単芯ファイバ

③ファイバ径：800 μ m（コア）／1000 μ m（クラッド）

④ファイバ長：2m

⑤伝送損失：1.0dB/m以下（300～900nmにおいて）

光ファイバの概略・諸元を図-4.4に示す。

(4) データ処理装置

(株)島津製作所製クロマトパック

①型 式：CR-4A

②入力電圧：-5mV～1V

③波形処理：ピーク面積、ピーク高さの同時測定

④可検ピーク幅：0.04s（半値幅）

(5) ナトリウム用中空陰極放電管

浜松フォトニクス(株)製中空陰極放電管

①型 式：L233-11NB

②最大電流値：15mA

③使用電流値：10mA

④分析線波長：589.00nm, 589.59nm（最大吸収波長）

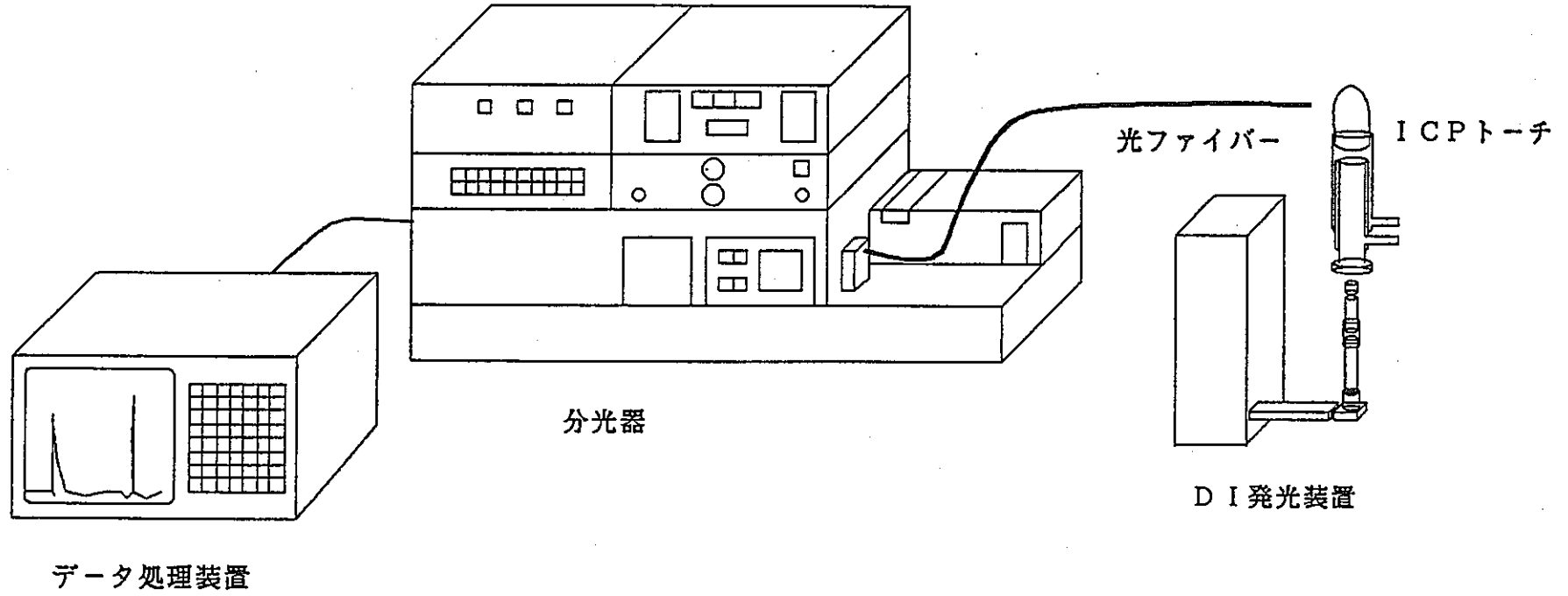


図-4.1 DI-ICP 実験装置

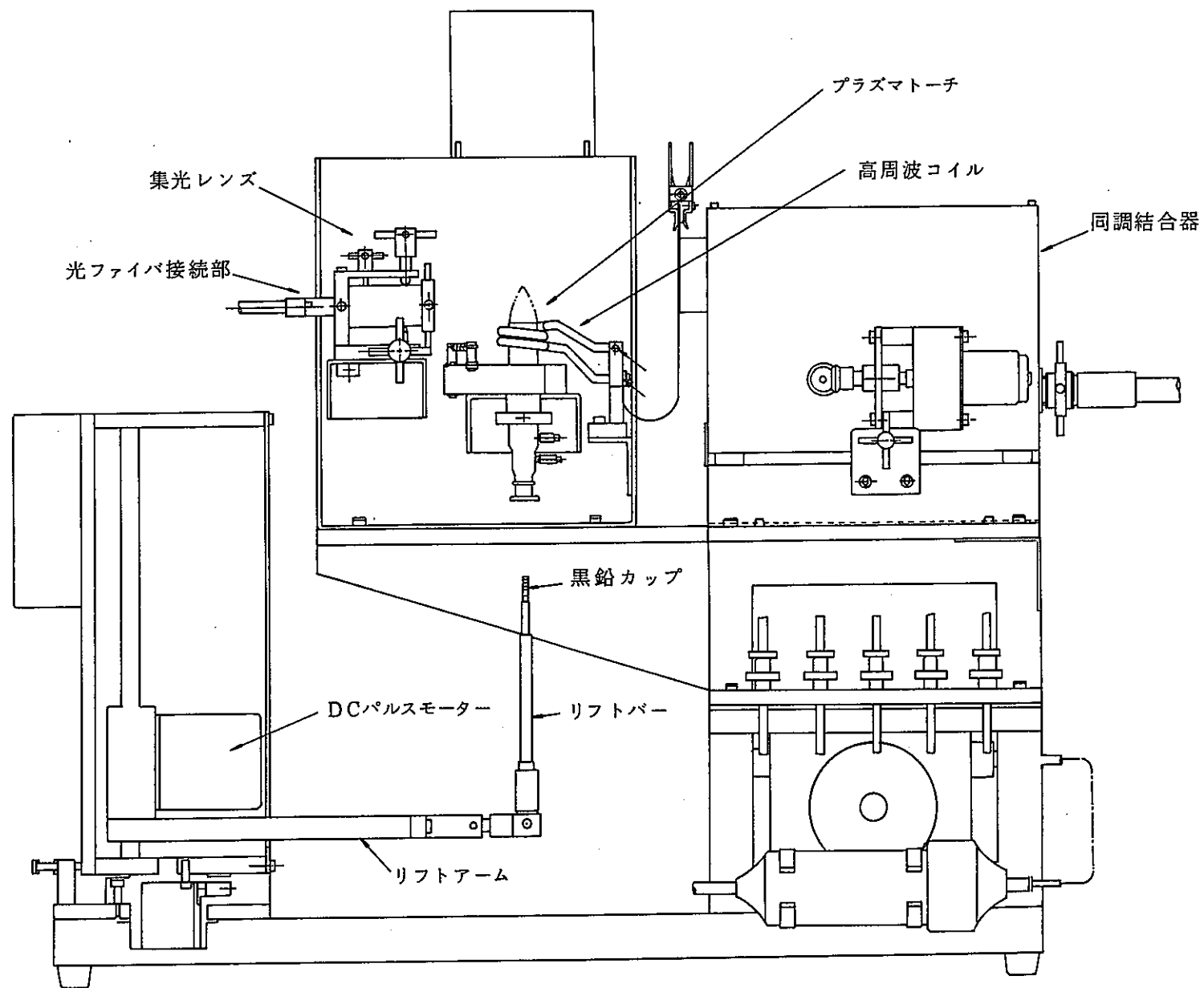
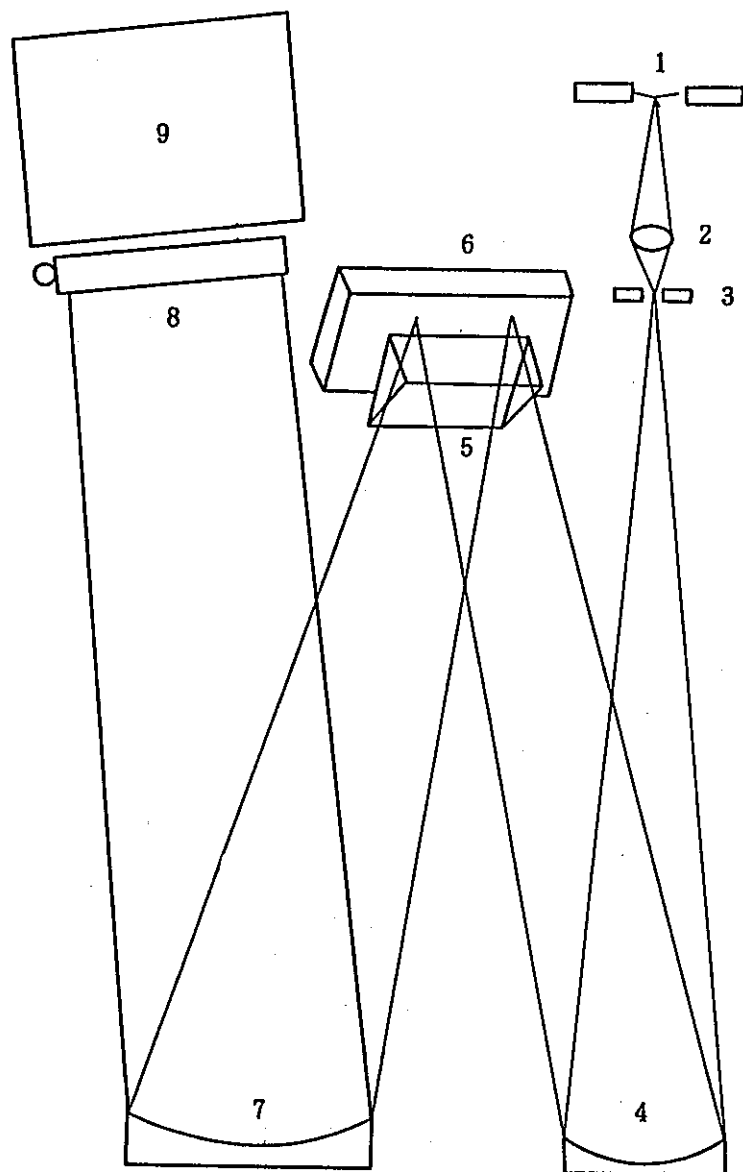


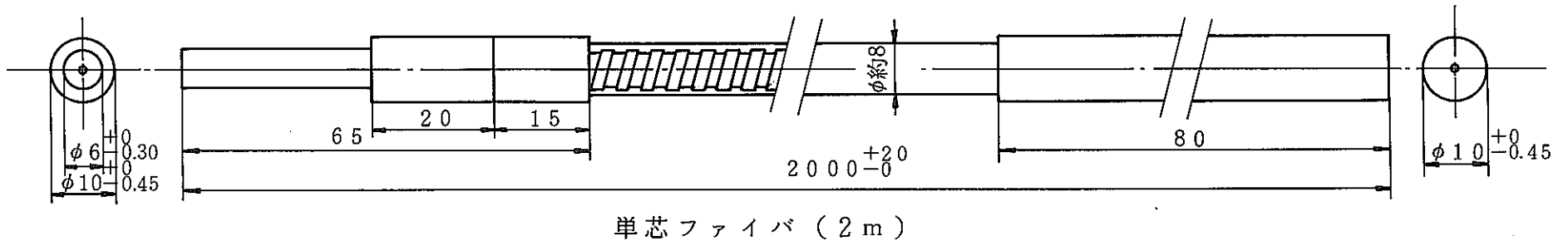
図-4.2 DI-ICP発光装置 (セル内操作型)



ECHÉLLE GRATING SPECTROMETER

- | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------|
| 1.) PLASMA | 4.) COLLIMATING MIRROR | 7.) FOCUS MIRROR |
| 2.) LENS | 5.) PRISM | 8.) CASSETTE |
| 3.) ENTRANCE APERTURE | 6.) ECHELLE GRATING | 9.) DETECTOR |

図-4.3 エシエル分光器光学系



光ファイバの諸元

種 類	コア：合成石英 クラッド：F・Bドープ石英
ファイバの種類	単芯ファイバ
ファイバ	コア：800 μm クラッド：1000 μm
ファイバ	2 m
伝送損失	1.0 dB/m以下 (300~900 nmにおいて)

図-4.4 光ファイバの概略・諸元

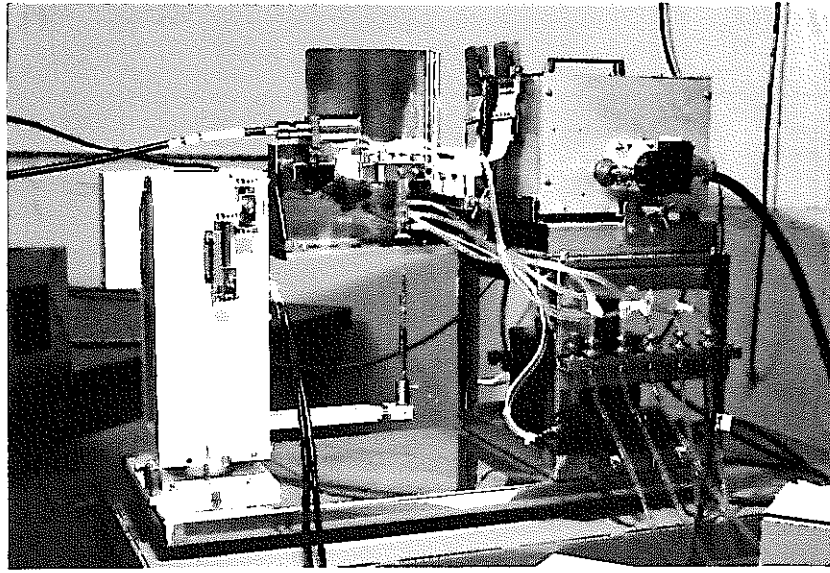


写真-4.1 DI-ICP発光装置（セル内操作型）

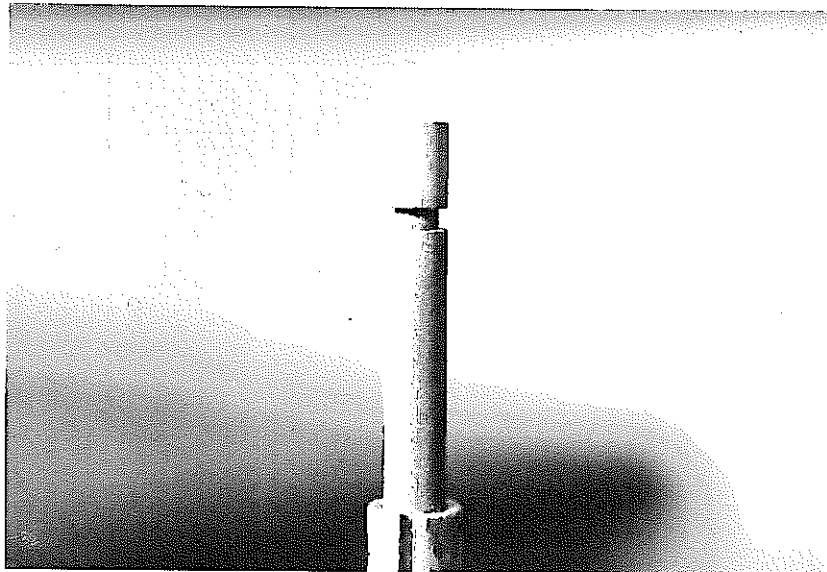


写真-4.2 黒鉛カップ(AGKSP 001270-11)

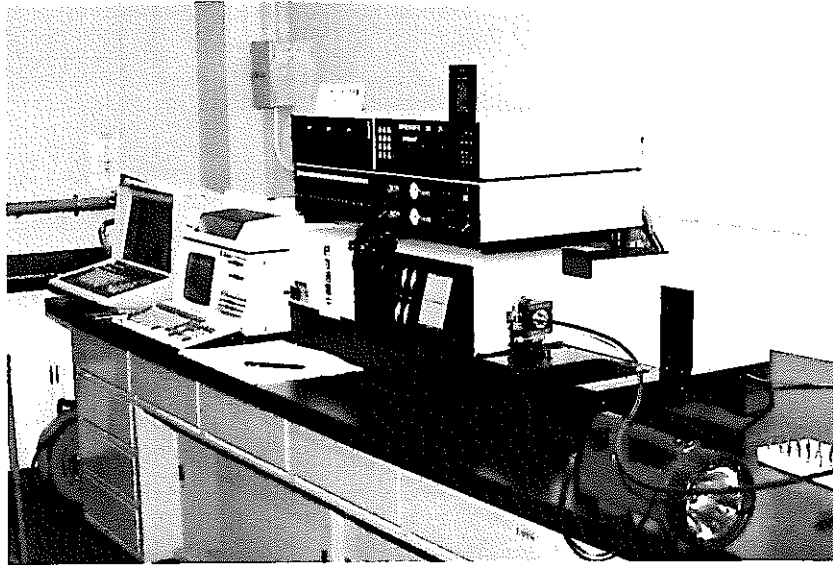


写真-4.3 エシエル回折格子分光器

5. 実験結果及び考察

5. 1 分析線の選択

発光分光分析における分析線（分析波長）の選択は、分析感度、S B比などの最適条件を決定するため必須項目である。

分析線の選定は、MITの波長表「WAVELENGTH TABLE with INTENSITY IN ARC, SPARK, OR DISCHARGE TUBE」を参考に、感度及び近接スペクトルとの分離状態の良い以下の分析線を用いた。

Element	Wavelength	Intensities(Arc)
Na	330.232nm	600R
Na	330.299nm	300R
Na	588.995nm	9000R
Na	589.952nm	5000R

R:wide self-reversal

5. 2 D I - I C P 発光分析法によるナトリウムの蒸発特性（基礎試験）

黒鉛カップ直接導入-I C P 発光分析法において、黒鉛カップからのナトリウムの蒸発気化と、それに続くプラズマ中でのナトリウムの発光という二つの過程が定量性を決める要因となることから、化学形態及び組成の違いによるナトリウムの蒸発発光の状態を調査しておくことは極めて重要である。

ここではシュウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、無水ケイ酸ナトリウム及び各種組成の違うガラス粉末を直接プラズマ中に導入して励起発光させ、ナトリウムの発光強度及び蒸発気化速度を比較検討した。

(1) 化学形態及び組成による蒸発特性の変化

シュウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、無水ケイ酸ナトリウム及びガラス構成成分添加量の異なるガラス標準試料(STD-1, STD-2)を、それぞれナトリウム量が約5 mgとなるように黒鉛カップに採取してICPで発光させ、ナトリウムの蒸発気化速度及び発光強度を調べた。なお本試験では、mgオーダーのナトリウムを励起発光させることから、過大な信号によるフォトマルの飽和を考慮し、分析線は最も感度の低い330.232nmを選択した。

図-5.1は、それぞれの蒸発気化速度と発光強度の関係を示したものである。この結果からシュウ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムは同様の蒸発特性を示し、約0.8 minで蒸発発光が終了するが、組成の異なるガラス試料はそれぞれ蒸発特性が変化し、ガラス標準試料のSTD-1とSTD-3では明らかにピーク検出時間及びピーク強度に差が認められた。なお、無水ケイ酸ナトリウムは0.2minから延々とナトリウムの蒸発が続き、ピークとしての検出はできなかった。これらは化学形態、共存元素及び沸点等によってナトリウムの蒸発速度が変化することを示すものである。

一方、クロマトデータ処理装置によるデータを比較すると、図-5.1中のガラス標準試料STD-1及びSTD-3の測定結果に示すように、ナトリウム量に対してピーク高さ(Peak height)は試料の化学組成の影響を受けるが、ピーク面積(Area count)は影響が少なく同一の強度信号が得られることが分かった。しかし、シュウ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムは、ピーク高さ、ピーク面積ともに低値を示した。これは黒鉛カップがプラズマトーチ中を通過する途中で試料の一部が蒸発気化し、損失したものと考えられる。

(2) ガラス試料の形状依存性

試料の形状(粒径)が測定誤差の因子となることが想定されることから、塊状と粉末状のガラス標準試料(STD-1)約5 mgをそれぞれ黒鉛カップに秤取り、ナトリウム蒸発特性及び再現性を調べた。

その結果、試料形状による蒸発特性の変化はないが、表-5.1に示すようにナトリウムの発光強度は試料形状の影響を受け塊状試料がやや低値を示した。しかし、測定の再現性(RSD)は、いずれも2%以内であった。

(3) 定量性の確認

セル内における遠隔操作で直接黒鉛カップ中に秤取り可能な試料量は、5 mg 程度である。そこでガラス構成成分及びナトリウム含有率を段階的に変化させて調製してあるガラス標準試料(STD-1~STD-5)を、それぞれ約5 mg (塊状) ずつ黒鉛カップに直接採取して励起発光させ、ナトリウム含有率と発光強度の関係線からD I - I C P法の定量性を評価した。

その結果、図-5.2及び図-5.3に示すようにナトリウム含有率と発光強度には一定の相関が認められたものの、再現性、検量線の正確さが劣り、5 mgの試料導入は、分析に誤差を与え実用的でないことが分かった。これは、大量の試料導入によって得られる過大なナトリウムの発光信号に測定回路が追従できずに生ずる誤差と推測される。しかし、発光強度にピーク面積(Area Count)を採用した図-5.3の検量線は測定値の変動幅が少なく、検量線の正確さも改善されることから、D I - I C P法における信号処理に定時間積分法が有効であることが分かった。

表-5.2にガラス標準試料(STD-1~STD-5)の組成値を示す。

5. 3 試料採取方法の検討 (溶液分散法)

5.2項の基礎試験結果から明らかなように、D I - I C P法において5 mgのガラス試料を導入することはナトリウムの定量性に問題があることから、I C Pに導入する試料量を規制して本法の適用性を検討した。この場合、課題となるのが遠隔操作によるmgオーダーの微量サンプリングであるが、セル内の特殊環境及び化学天秤の感量から、遠隔操作によるmgオーダーの微量サンプリングは、技術的にも精度的にも不可能である。そこで、粉碎したガラス試料を液体中に分散させ、分散希釈効果を利用して微量のガラスを黒鉛カップ中にサンプリングする方法を検討した。

(1) 試料粒度の影響

溶液分散法では、分散媒体中での試料の振る舞い、すなわち粒度分布による分散効果の優劣がサンプリング精度を決定する要因となる。ここでは溶液分散法における試料粒度の影響を調査し、サンプリングの正確さ、精度の面から本法の適用性を評価した。実験フローを図-5.4に示す。

図-5.5は、粒径の異なるガラス標準試料(STD-1)粉末0.1gを1%エチルアルコール溶液に分散させ、超音波ホモジナイザで攪拌した後、停止させ0.5minから5minまでのサンプリング時におけるナトリウム定量値の変動を示したものである。なお、採取したガラス試料は、ふっ化水素酸、塩酸、硝酸及び過塩素酸の混酸で分解した後、原子吸光光度法でナトリウムを定量した。また、グラフ中の基準値とは、この実験におけるナトリウムの理論収率を100%と仮定したときのナトリウムの定量値である。

この結果から、攪拌装置停止後は時間の経過とともにナトリウムの定量値が低下し、わずか0.5min後のサンプリングデータにおいても、収率は325mesh以上の粒径で59%、325mesh以下の粒径を集めた試料においても85%であり、攪拌停止後のサンプリングは定量値に負の誤差を与えることが分かった。表-5.3.1及び5.3.2は、同様の操作条件で分散方法及び試料粒度によるサンプリングの精度と正確さを比較検討したものである。この結果から、サンプリング精度及び正確さは試料粒度に依存して変動し、攪拌装置によってもその変動を回避できないが、325mesh以下の粒径の試料を液中に分散させ、スターラで攪拌しながらサンプリングすることにより、精度、正確さ共に満足できるサンプリングが可能であることが確認できた。

(2) 分散媒体の選択

溶液分散法では、分散媒体の種類によって液中での試料の分散効率が変わることから、本法に最適な分散媒体を検討した。但し、セル内操作及び発光分析におけるマトリクス効果を考慮した場合、特殊な分散媒体の使用は避ける必要があり、ここでは分散媒体として水、希硝酸及び1~10%エチルアルコールを選定し、分散効果、サンプリングの精度、正確さを比較検討した。供試料は、ガラス標準試料STD-1 (Na_2O 含有率11.0%)とし、試料粒度による測定への影響を避けるため、試料粒度は325mesh以下に調製して用いた。なお攪拌装置はマグネチックスターラを用い、採取したガラス試料は、5.3項(1)と同様に処理し、原子吸光光度法でナトリウムを定量した。

表-5.4は、その結果を示したものである。5回の並行測定の結果、基準値に対する正確さは水、1%エチルアルコール及び1M硝酸が良好であるが、繰り返しの

再現性 (RSD) が1.43%と優れている1%エチルアルコール溶液を本法における分散媒体として選択した。

(3) 最適分散量 (分散濃度) の検討

液体中に分散させるガラス試料の量及び黒鉛カップ中に採取する試料の量は、溶液分散法における分散希釈効果並びにDI-ICP発光分析法における感度、SB比、検量線の精度等に関係するので、液体中への試料の最適な分散比率を求めた。

分散媒体 (1%エチルアルコール溶液) 50mℓ中に、粒径を325mesh以下に調製したガラス標準試料STD-1～STD-5 (Na₂O含有率11.0～4.9%)をそれぞれ0.1g～1.0gの範囲で分散させ、スターラで攪拌しながら正確に20μℓを黒鉛カップに採取する。黒鉛カップを赤外線ランプで加熱して分散剤を蒸発させた後、DI-ICP発光分析装置でナトリウムのスペクトル強度を測定した。

表-5.5は、各分散濃度におけるナトリウム含有率とスペクトル強度の一次回帰計算から求めた検量線の勾配 (S) 及び相関係数 (γ) を示したものであり、検量線の勾配から分析精度を、また検量線の相関係数から分散効率を推定した。

この結果から、溶液分散法における最適な分散濃度は、0.5g/50mℓで最大値を示し、ピーク面積から求めた発光強度を用いた一次回帰計算の勾配 (S) は2127、相関係数 (γ) が0.9932であった。なお、この条件における分散希釈効率を100%と仮定した場合、黒鉛カップ中に採取されるガラス試料量は0.2mgとなり、酸化ナトリウム換算10wt%でのナトリウム絶対量は、14.8μgとなる。図-5.6に本条件における蒸発特性の一例を、図-5.7に検量線の一例を示す。

図-5.6の蒸発プロフィールから明らかなように、溶液分散法における蒸発特性は5.2項で示した基礎試験結果とは異なり、ナトリウムの発光ピーク出現時間は、ガラスの化学組成の影響を受けず一定である。また、図-5.7に示す検量線ではピーク強度とナトリウム含有率の相関性も改善され、ピーク強度値による定量性も確認できた。これは黒鉛カップ中に導入するガラス総量が蒸発発光条件に影響を与えることを示すものであり、試料総量を規制することにより、測定精度を改善できることが分かった。しかし、表-5.5に示すように、クロマトデータ処理装置によって計算したピーク強度 (Peak height) とピーク面積 (Area Count) による相関係数

(γ) には明らかに差があり、高精度を得るにはピーク面積値による定量計算が必要である。

5. 4 D I - I C P 測定条件の検討 (実用化試験)

溶液分散法の実用性が確かめられたことから、D I - I C P 発光分析法において S B 比、分析精度及び測定時間等に影響するアルゴンガス流量、高周波電力、黒鉛カップ高さなど各種の測定条件を検討した。

測定試料は、ガラス標準試料(STD-1)0.5g を 1%エチルアルコール溶液50m ℓ に分散させ、マイクロピペットで20 $\mu\ell$ を黒鉛カップ中に採取した。また、各パラメータにおけるナトリウムの発光強度(Area Count)と蒸発時間(m $^{-1}$) から最適な I C P 測定条件を評価した。

(1) 高周波電力の影響

図-5.8 は、ガラス標準試料(STD-1) を用いて高周波電力と発光強度、蒸発時間の関係を調べたものである。この結果から、高周波電力の増加と共に発光強度は減少するが、蒸発時間が急激に速まることが分かった。これは、高周波電力の変化によってプラズマの温度分布が変化し、ナトリウムの発光強度及び蒸発時間に影響を与えると考えられる。以上の結果から高周波電力は、蒸発時間が速く、一定の発光強度が得られる1.2kW に設定した。

(2) アルゴンガス流量の影響

ガラス標準試料(STD-1) を用いて、ナトリウムの発光強度と蒸発時間におよぼすクーラントガス流量、プラズマガス流量及びキャリアガス流量の影響を検討した。結果を図-5.9~図-5.11に示す。

クーラントガス流量は16~20 ℓ /minの範囲で検討した結果、クーラントガス流量は発光強度に大きな影響を与えないが、プラズマトーチの保護も考慮して20 ℓ /min とした。

プラズマガス流量とキャリアガス流量も発光強度に顕著な影響を与えなかった。しかし、プラズマガス流量は、増加に伴い蒸発時間が速まる傾向が認められたので1.8 ℓ /minを選択した。またキャリアガスはプラズマトーチ内のパージを考慮して0.2 ℓ /minを流すことにした。

(3) 黒鉛カップ高さの影響

プラズマトーチ内での黒鉛カップの位置は、目的元素の励起温度すなわちナトリウムの分析感度、精度に密接な関係があることから、プラズマトーチの上端から黒鉛カップ上端までの距離を黒鉛カップ高さ (h) として、黒鉛カップの挿入高さによるナトリウムの発光強度と蒸発時間の関係を検討した。

図-5.12に示すように、発光強度は高さ $\pm 0\text{mm}$ 以上で増加傾向を示すが、蒸発時間は、 $\pm 0\text{mm}$ で最大となった。したがって、黒鉛カップの高さは、 $\pm 0\text{mm}$ を選択した。

(4) 黒鉛カップ加熱温度の推定

ICPによって加熱される黒鉛カップの加熱温度は、分析法の妥当性及び分析の応用範囲を決める指標となる。本項で決定したDI-ICPの測定条件に準じて黒鉛カップの加熱温度を推定した。

実験は、各種沸点の異なる金属または化合物を充填した黒鉛カップをICPで加熱し、その蒸発発光の状態から推定した。その結果、表-5.6に示すように酸化クロムまでの蒸発気化が可能であることから、本条件での黒鉛カップの中心温度は、酸化クロムの沸点から約 $3,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ と推定した。なお、酸化ナトリウムの沸点は $1,275\text{ }^{\circ}\text{C}$ (昇華)であることから、DI-ICPはナトリウム分析用の励起源として適用可能であると判断できる。

(5) プラズマトーチ通過時のナトリウムの損失

黒鉛カップがプラズマトーチ中を上昇し、最適励起ポイント ($\pm 0\text{mm}$) に到達するまで約数秒間を要する。この間、黒鉛カップはアルゴンプラズマの輻射熱によって数百 $^{\circ}\text{C}$ に加熱されると推定される。ここでは、ガラスを $200\text{ }\mu\text{g}$ 充填した黒鉛カップをプラズマトーチ上端から -60mm の位置に0秒~20秒の範囲で待機させ、プラズマトーチ通過時のナトリウムの気化損失として評価した。

図-5.13に示すように、20秒までの測定においてナトリウムの損失は、測定の誤差範囲内 (3σ) であることから、プラズマトーチ通過時のナトリウムの損失は無視できる程度であると考えられる。

(6) 黒鉛カップのメモリー効果

DI-ICP発光分析法において黒鉛カップを再使用する場合は、黒鉛カップ中に残存する元素のメモリー効果は無視できない。しかし、今回のような%オーダーのナトリウム定量においては、微量に残存する元素によるメモリー効果は無視できると考えるが、分析コスト低減と廃棄物低減の観点から、黒鉛カップの再使用を考慮して0~15回の発光におけるナトリウム発光強度の変化を調べた。

その結果、図-5.14に示すように5回までの再使用においては強度変化は、測定誤差範囲内(3 σ)であったが、10回以上では僅かに発光強度が低下した。このことから、黒鉛カップの再使用は、5回以内とする必要がある。発光強度の低下原因は明らかではないが、プラズマ中での黒鉛の損失によって黒鉛カップの高さが減少することによると推定される。

(7) 妨害スペクトルの確認

5.1項で選択したナトリウムの分析線(330.232nm, 330.299nm, 588.995nm, 589.952nm)について、その近傍約0.1nmのスペクトルを測定し、近接スペクトルの重なり、バックグラウンドなどによる妨害を検討し、最適な分析線を選定した。

測定は、溶液導入型ICPを用いて塩化ナトリウム溶液(Na:200ppm)及び模擬廃液SW-19希釈液(Na:200ppm)を励起発光させ、スペクトルの分離状態を調べた。

その結果、図-5.15に示すようにNa330.232nmと330.299nmは、ナトリウム単体溶液と模擬廃液希釈液のスペクトルプロファイルが異なり、いずれもピーク強度が高値を示し、近接スペクトルによる分光干渉を認めた。分光器の分離能から、Na330.232nmにはPd330.212nmが、Na330.299nmにはZn330.294nmが影響を与えていると考えられる。

図-5.16及び図-5.17は、Na588.995nmと589.952nmのスペクトルを示したものである。この2波長においては、分光干渉による影響が認められないことから、分析線は588.995nmまたは589.952nmを使用することにした。

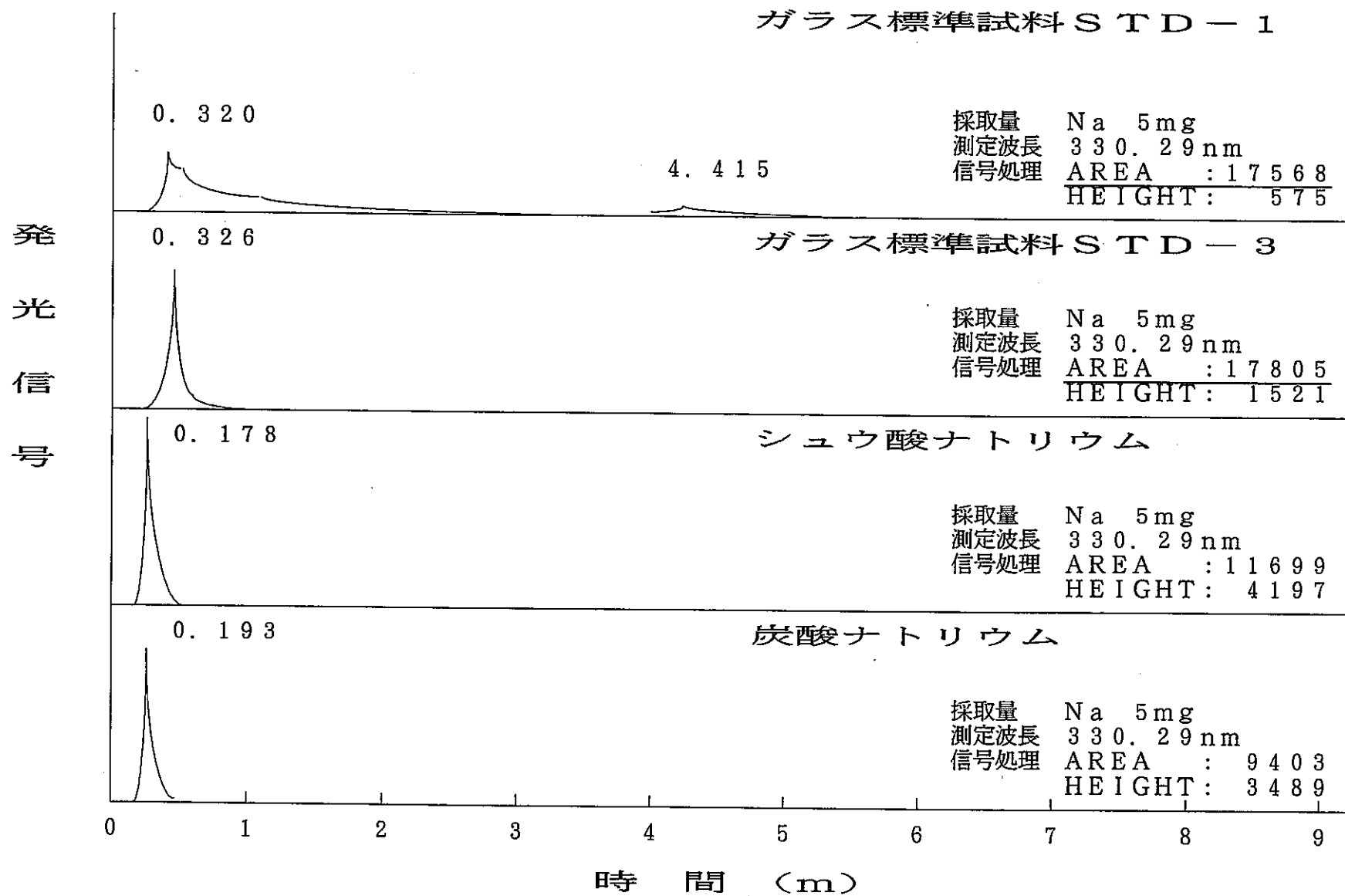


図-5.1 ナトリウムの蒸発発光特性

表-5.1 ガラス試料の形状による影響

試料形状	塊状	粉末
採取量 (mg)	5.0	5.0
発光強度測定値 (ピーク積分)	3 1 5 0	3 5 6 0
	3 1 7 0	3 5 1 0
	3 2 0 0	3 5 7 0
	3 2 2 0	3 5 2 0
	3 2 9 0	3 6 5 0
平均値	3 2 0 6	3 5 6 2
標準偏差	5 4	5 5
相対標準偏差 (%)	1. 6 8	1. 5 4

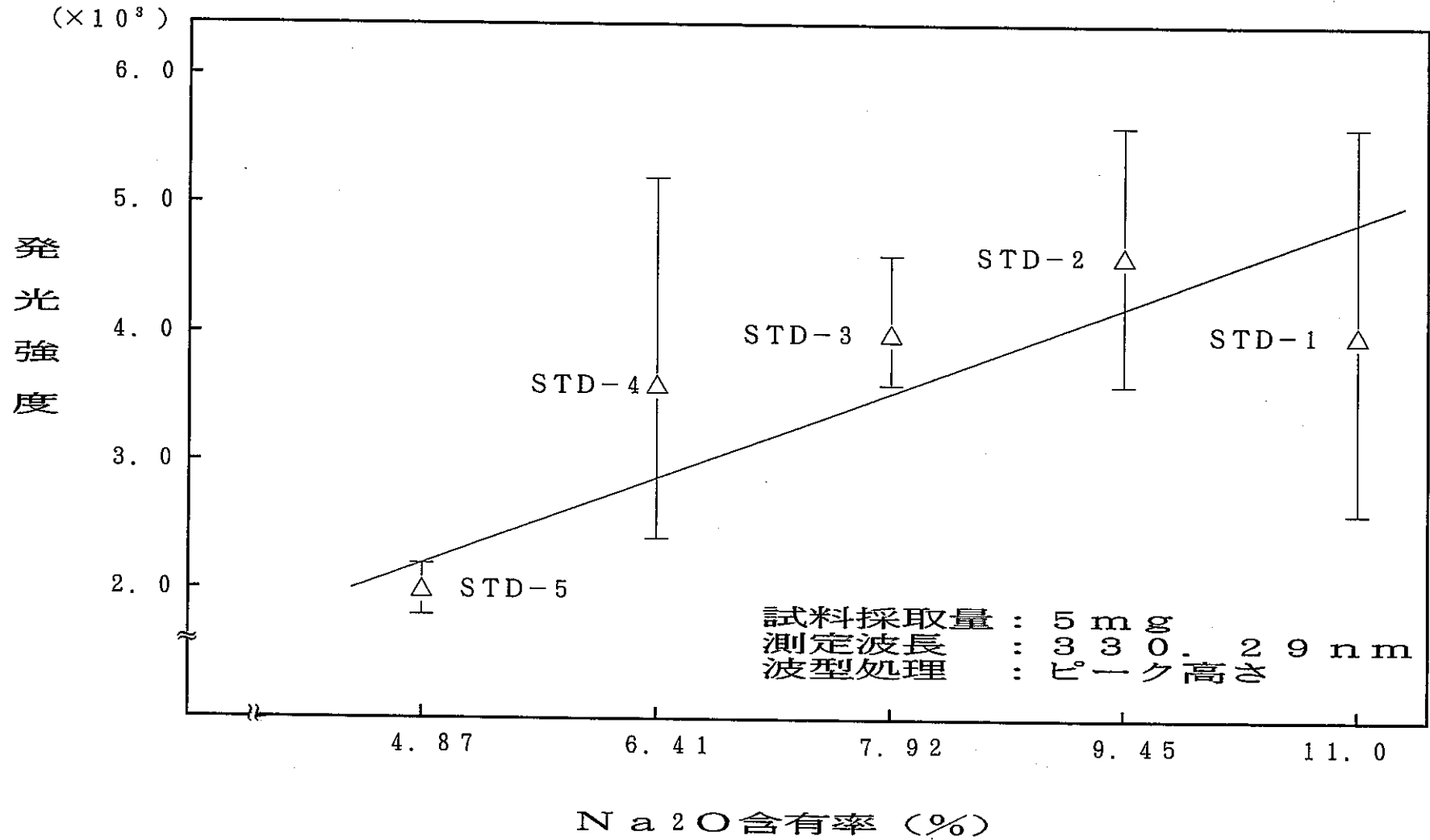


図-5.2 検量線の一例 (ピーク高さ処理)

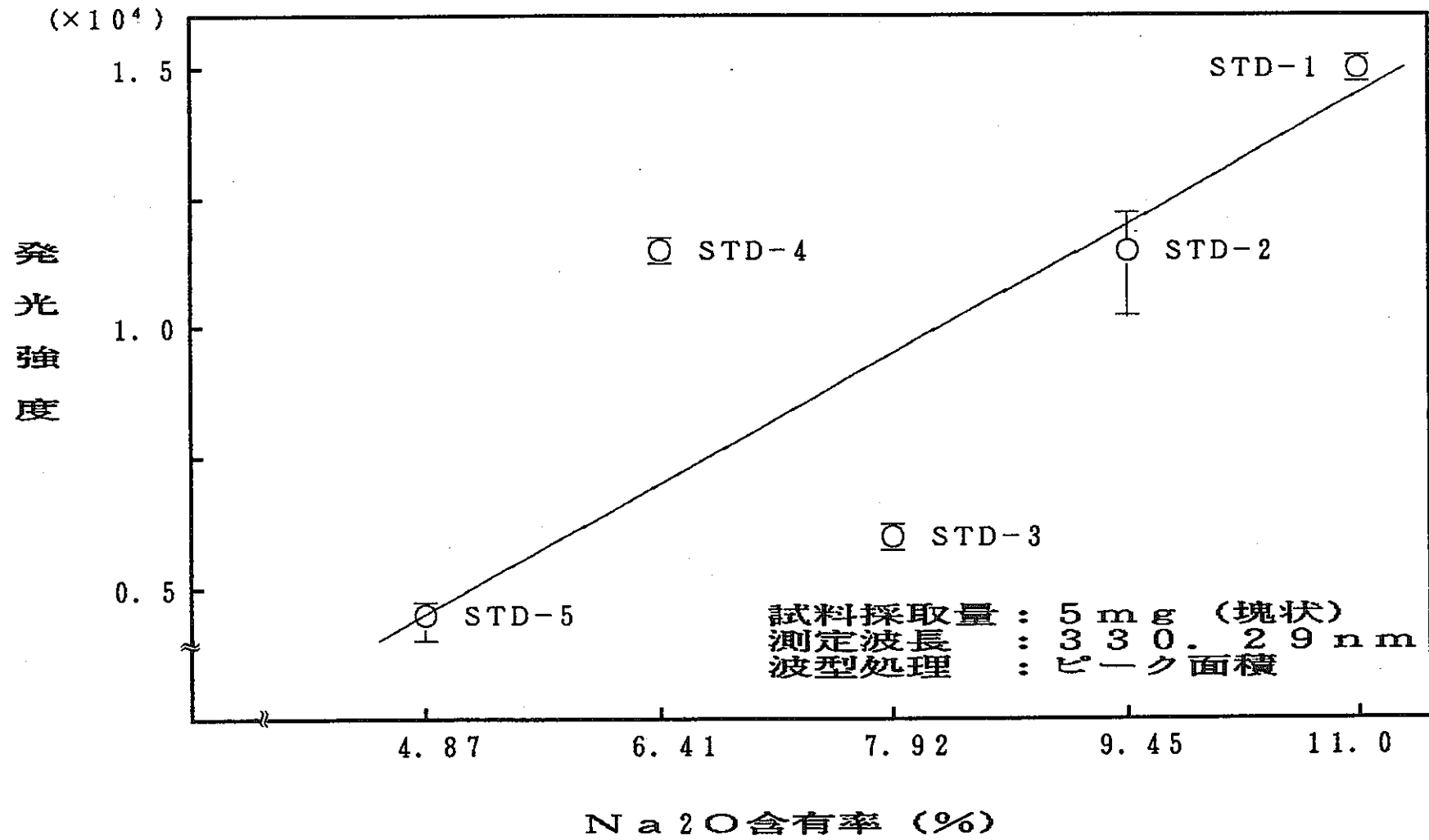


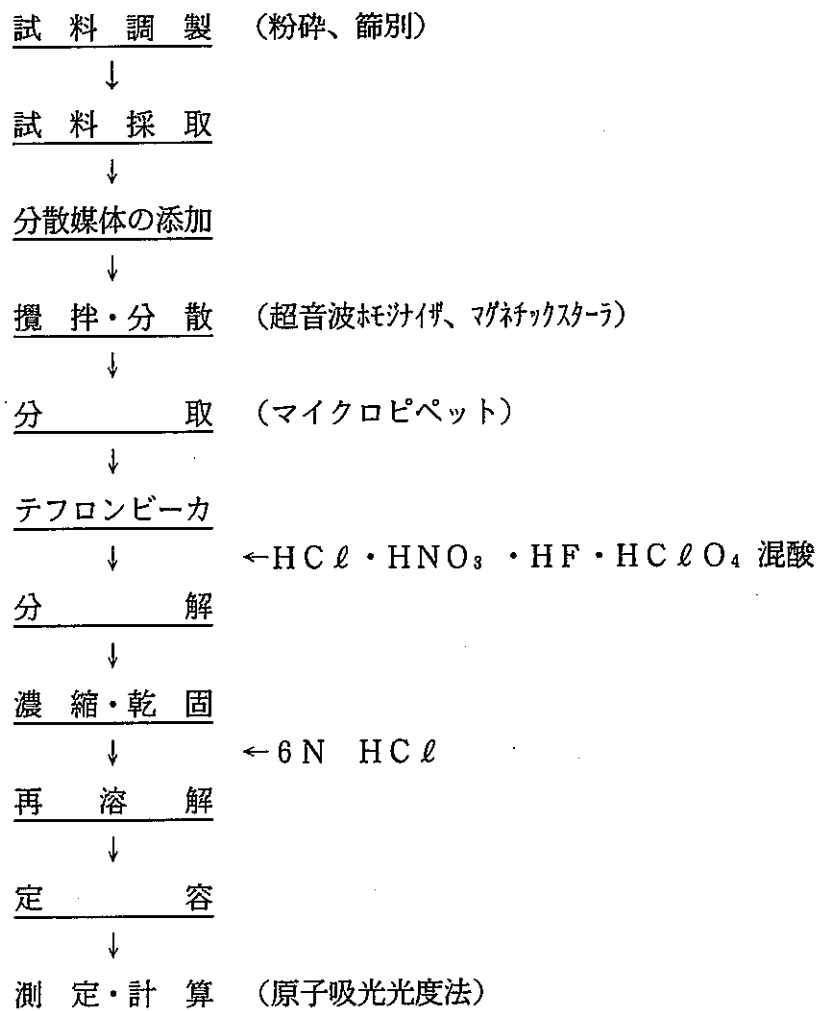
図-5.3 検量線の一例 (ピーク面積処理)

表-5.2 ガラス標準試料の組成 (目標組成)

(wt%)

成 分	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5
<u>ガラス成分</u>					
SiO ₂	35.0	39.0	43.0	45.5	50.0
Al ₂ O ₃	5.00	4.20	3.40	2.70	2.00
B ₂ O ₃	12.9	12.0	14.0	12.3	11.4
Na ₂ O	11.0	9.45	7.92	6.41	4.87
Li ₂ O	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
K ₂ O	3.00	2.50	2.00	1.50	1.00
CaO	3.00	2.00	2.00	1.50	1.00
ZnO	3.00	2.50	2.00	0	1.00
TiO ₂	0.50	3.00	0	1.50	0
P ₂ O ₅	0	0.20	0	0.40	1.00
SnO ₂	3.00	0.50	0	1.50	0
小 計	77.4	77.4	77.4	77.4	77.4
<u>ウエスト成分</u>	ウエスト成分として、Fe ₂ O ₃ , NiO, REなど21元素を 22.6wt% (酸化物換算) 配合				
合 計	100	100	100	100	100

※Na₂Oは、化学分析法による定量値を表示している。



測定条件	
装置	: 日立製作所製180-80
フレーム	: C ₂ H ₂ - Air
波長	: 589.0 nm
Slit	: 0.4 nm

図-5.4 試験の操作フロー

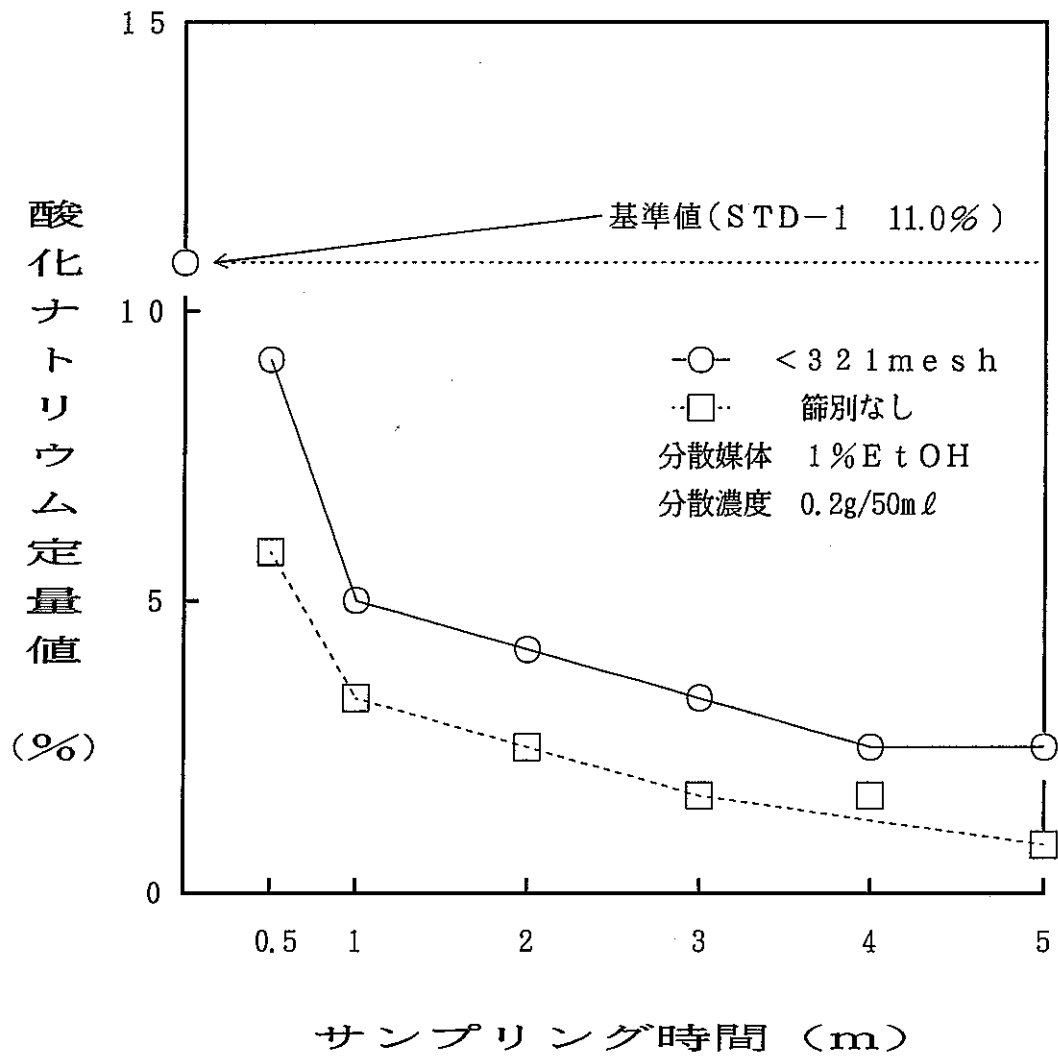


図-5.5 沈降速度の影響

表-5.3.1 分散方法及び試料粒度の影響(I)

			(%)
試料粒度	篩別なし	325 mesh以下	
分散方法	ホモジナイザ		ホモジナイザ
Na ₂ O定量値		9.30	10.6
		9.62	10.3
		8.65	9.94
		9.30	9.94
		8.34	10.6
平均値		9.04	10.3
標準偏差		0.53	0.33
相対標準偏差 (%)		5.86	3.20

※試料：STD-1 (Na₂O含有率11.0%)
 分散媒体：1%エチルアルコール
 分散濃度：0.1g/50ml

表-5.3.2 分散方法及び試料粒度の影響(Ⅱ)

		(%)	
試料粒度	篩別なし	325mesh以下	
分散方法	スターラ	スターラ	
Na ₂ O定量値	10.9	11.2	
	11.2	11.5	
	10.9	11.2	
	9.94	11.5	
	10.9	11.2	
平均値	10.8	<u>11.3</u>	
標準偏差	0.48	<u>0.16</u>	
相對標準偏差 (%)	4.44	<u>1.42</u>	

※試料：STD-1 (Na₂O含有率11.0%)
 分散媒体：1%エチルアルコール
 分散濃度：0.1g/50ml

表-5.4 分散媒体による影響

(%)

分散媒体	分散濃度 (g / 50 ml)	Na ₂ O定量値	相對標準偏差
水	0.1	10.9	1.93
1%エタノール	"	11.3	1.42
5%エタノール	"	8.40	1.55
10%エタノール	"	8.92	1.57
硝酸	"	11.0	1.45

※試料：STD-1 (Na₂O含有率11.0%)
測定回数：並行5回測定

表-5.5 分散濃度による影響

分散濃度 (g/50ml)	発光強度 (Area)		発光強度 (Peak)	
	勾配 (S)	相関係数 (r)	勾配 (S)	相関係数 (r)
0.1	1 5 3 3	0. 9 8 7 2	1 4 9	0. 9 8 5 5
0.2	1 0 0 0	0. 9 9 2 8	1 4 5	0. 9 6 5 9
0.5	2 1 2 7	0. 9 9 3 2	2 2 1	0. 9 8 0 0
1.0	2 5 5 7	0. 9 6 5 0	1 7 3	0. 9 5 1 2

※分散媒体 : 1%エチルアルコール
 評価 : 検量線の勾配 (分析値の正確さ)
 検量線の相関性 (分散効率)

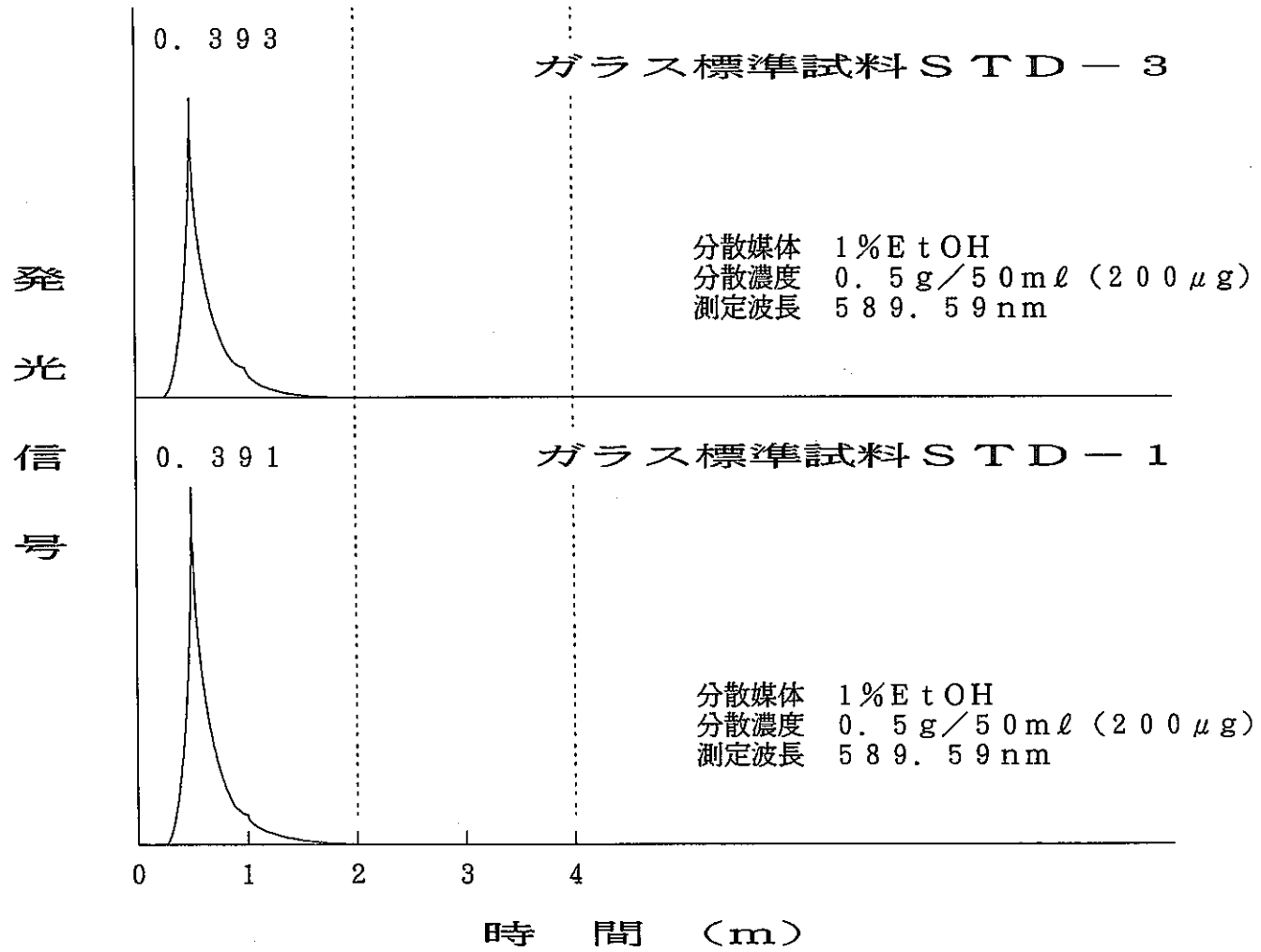


図-5.6 溶液分散法におけるナトリウム蒸発特性

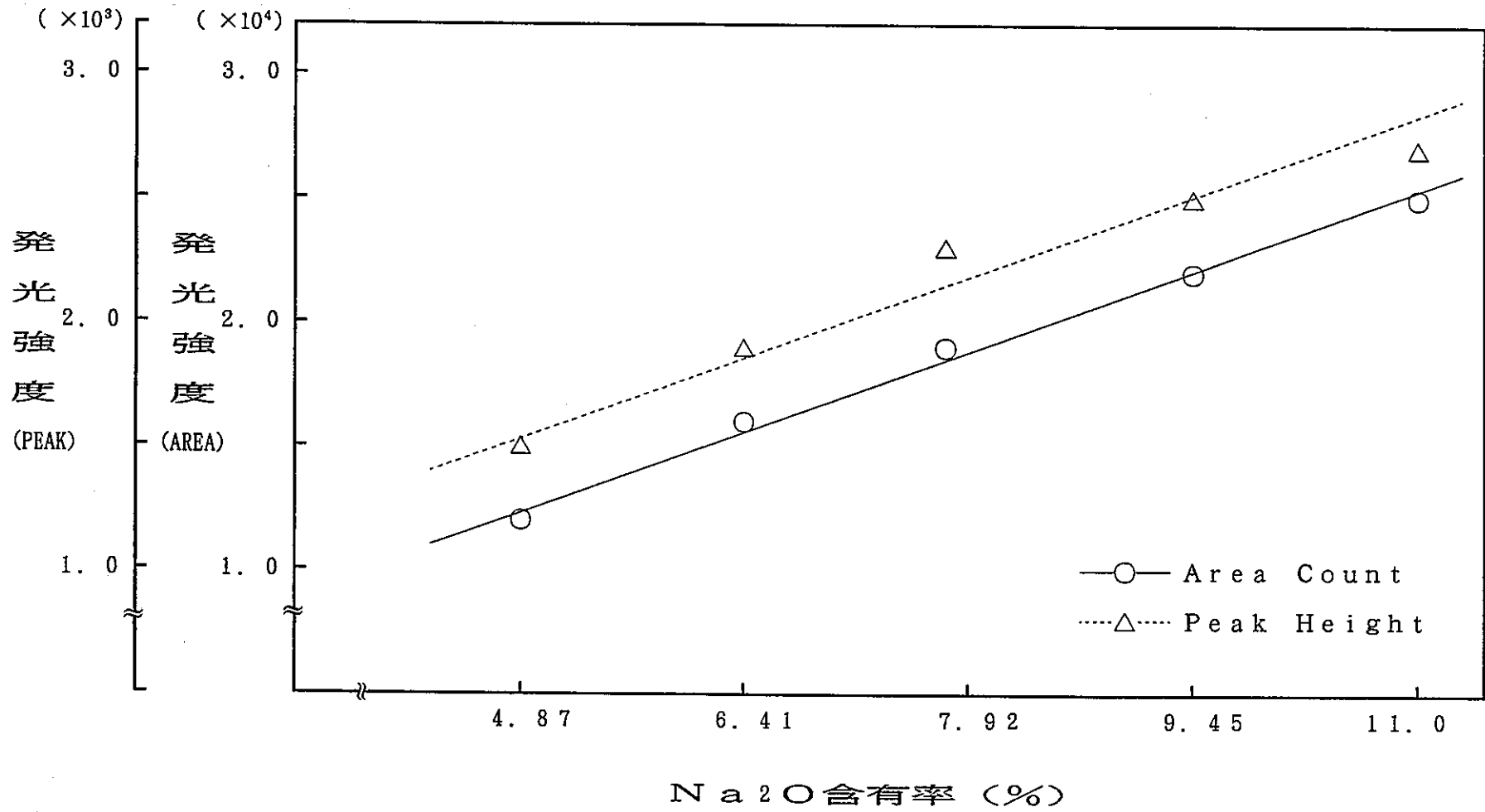


図-5.7 溶液分散法における検量線の例

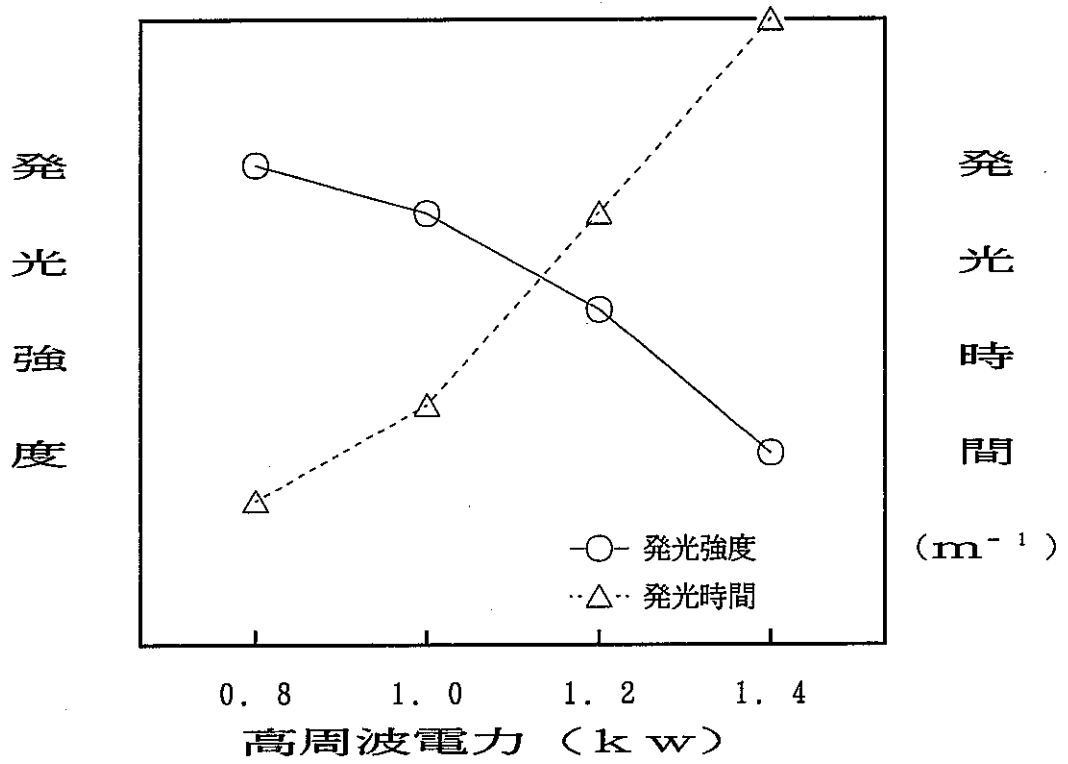


図-5.8 高周波電力の影響

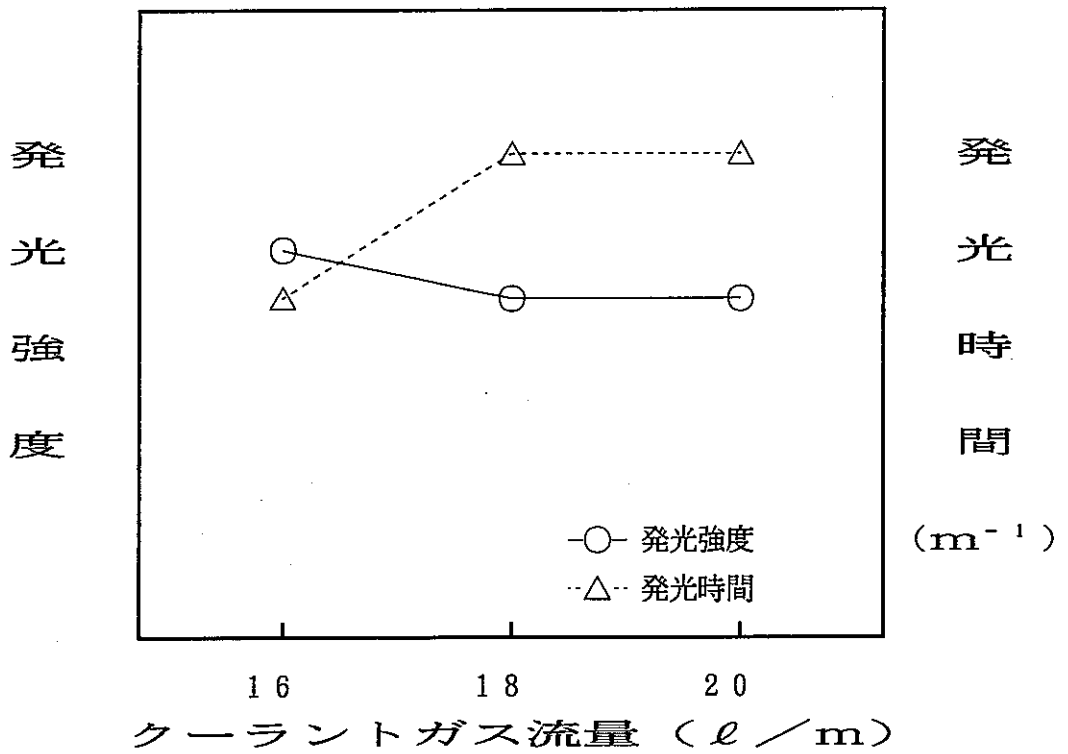


図-5.9 クーラントガス流量の影響

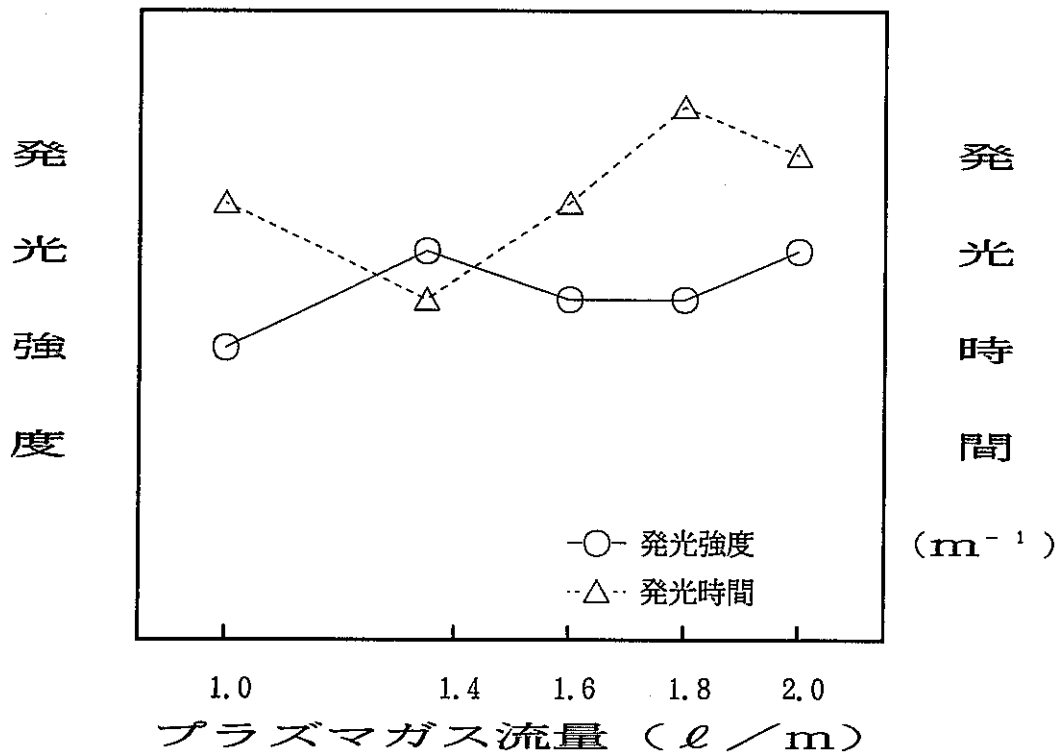


図-5.10 プラズマ流量の影響

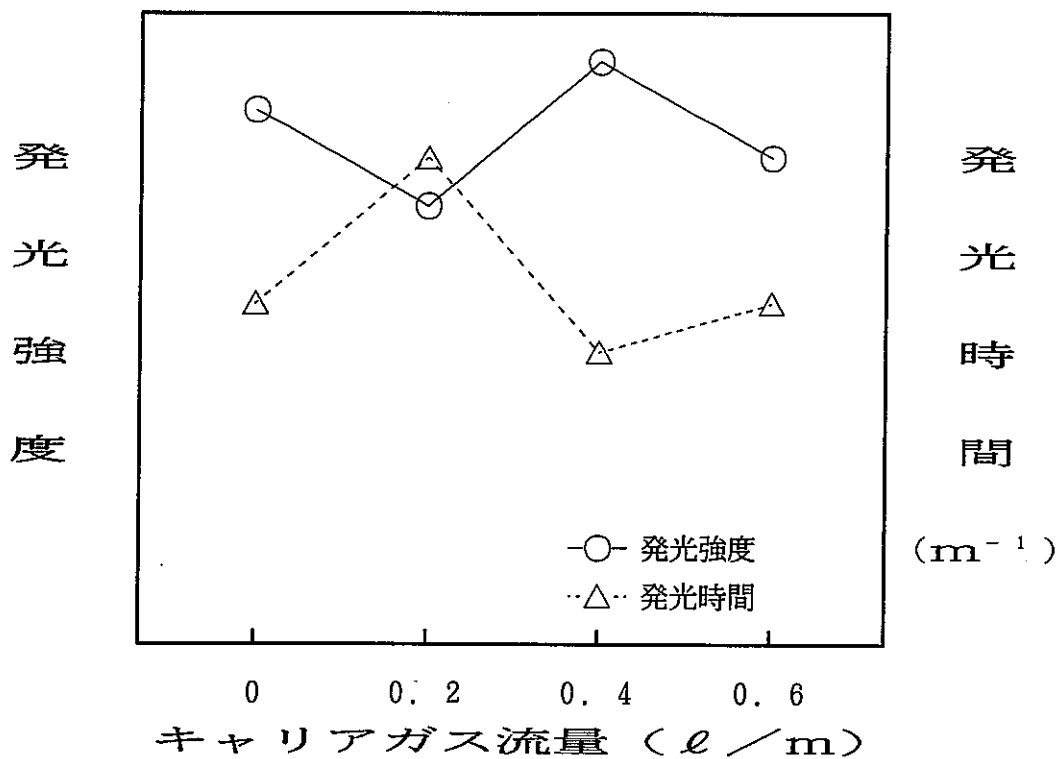


図-5.11 キャリアガス流量の影響

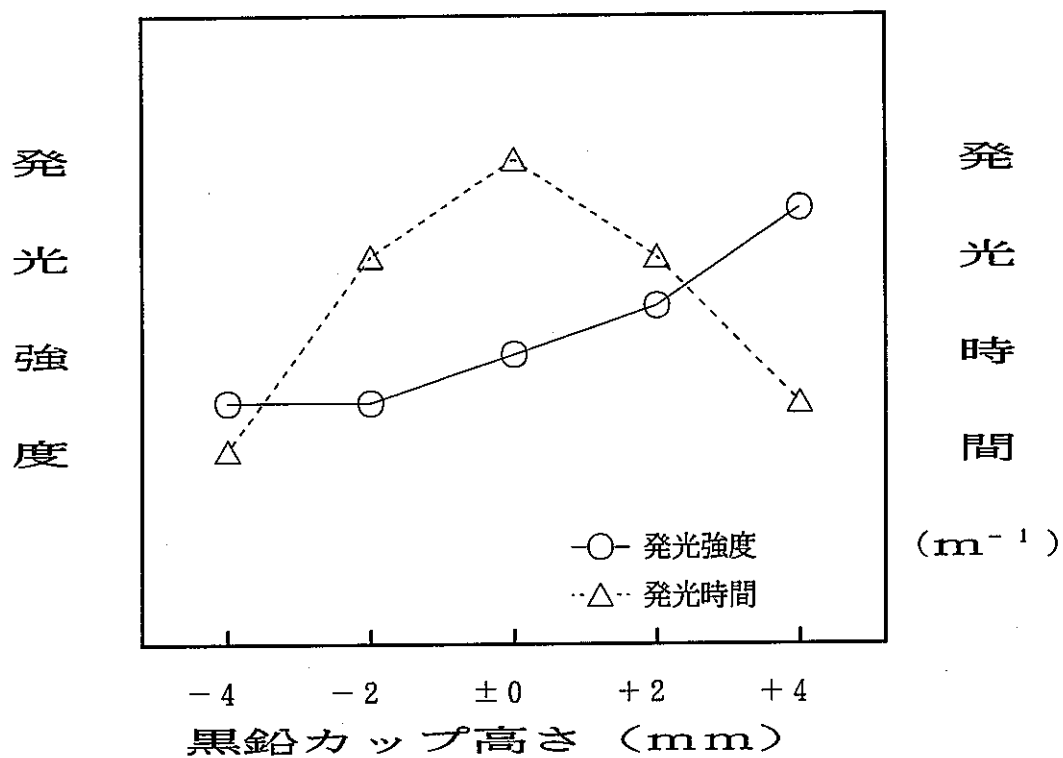


図-512 黒鉛カップ高さの影響

表-5.6 黒鉛カップの加熱温度

物質名	* 沸点 (°C)	蒸発時間 (m)	発光の有無
P b O	1, 4 7 0	0. 2 ~ 0. 7	○
P b	1, 7 5 0	0. 2 ~ 0. 6	○
C r	2, 2 0 0	0. 4 ~ 持 続	○
C r ₂ O ₃	~ 3, 0 0 0	0. 6 ~ 持 続	○
Z r	> 2, 9 0 0	—	×
R u	3, 7 0 0	—	×

* 化学便覧より

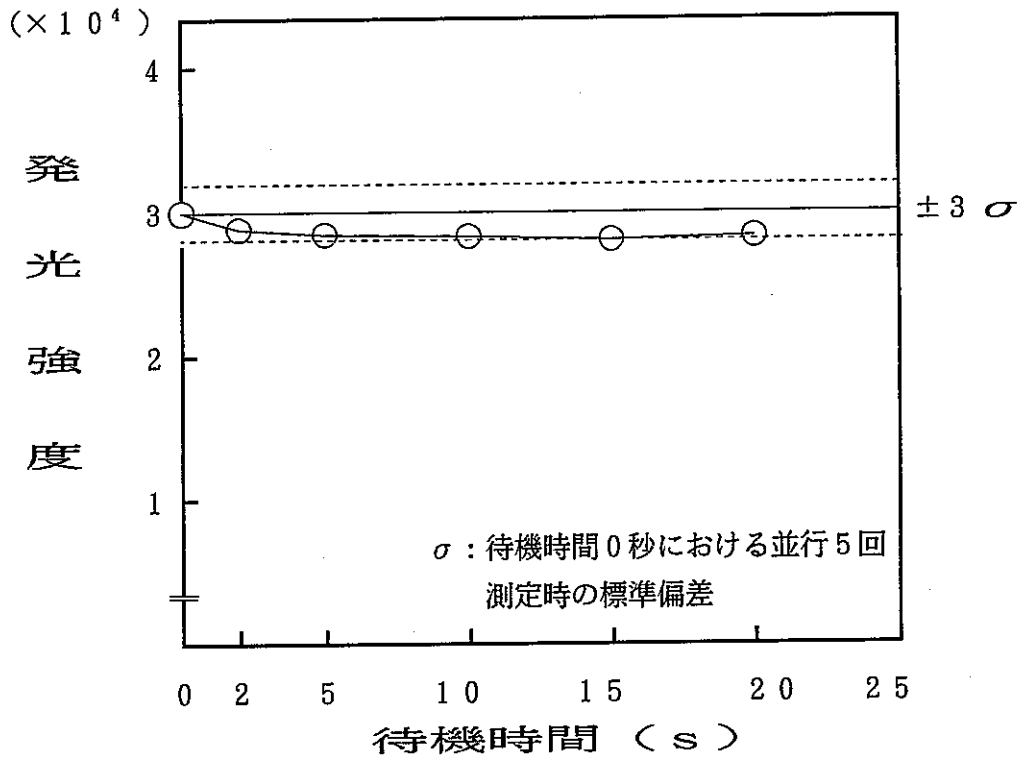


図-5.13 石英トーチ内待機時間の影響

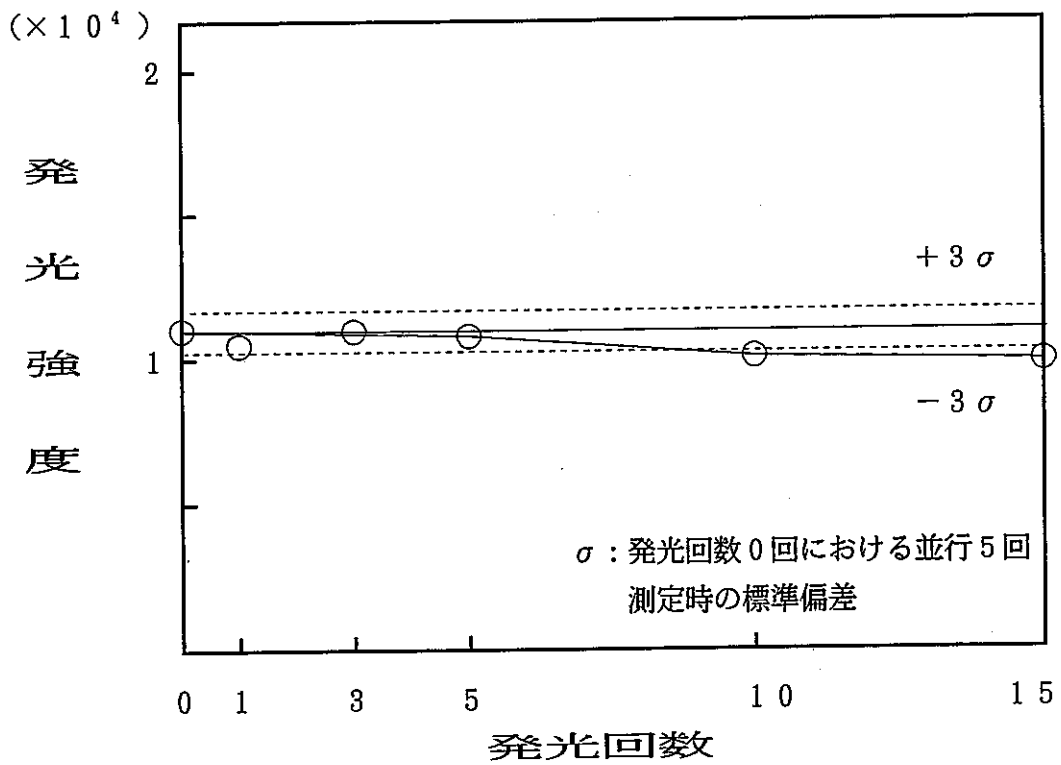
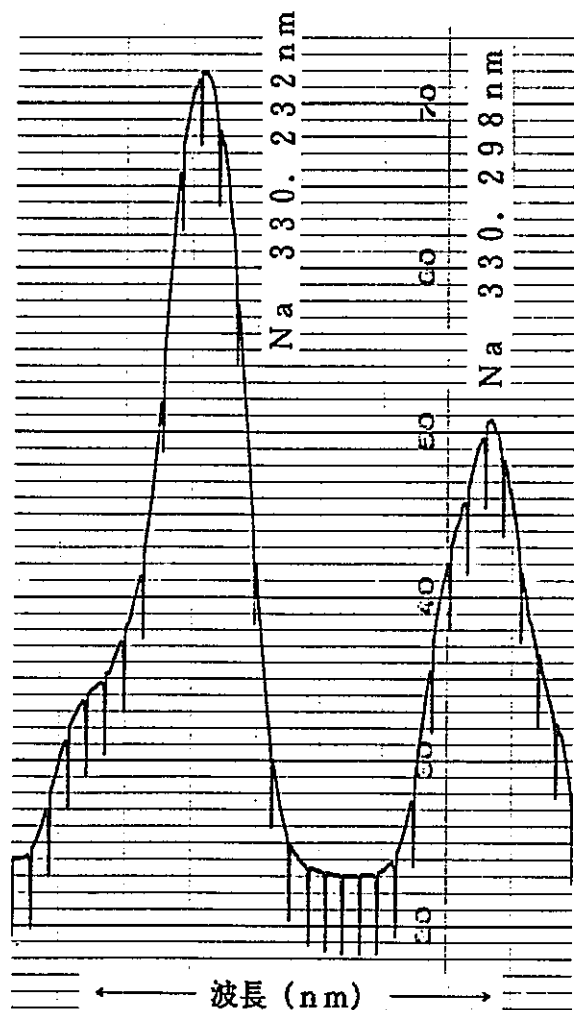


図-5.14 黒鉛カップのメモリー効果

模擬廃液希釈液

(Na 200 ppm相当)



Na 単体溶液

(Na 200 ppm)

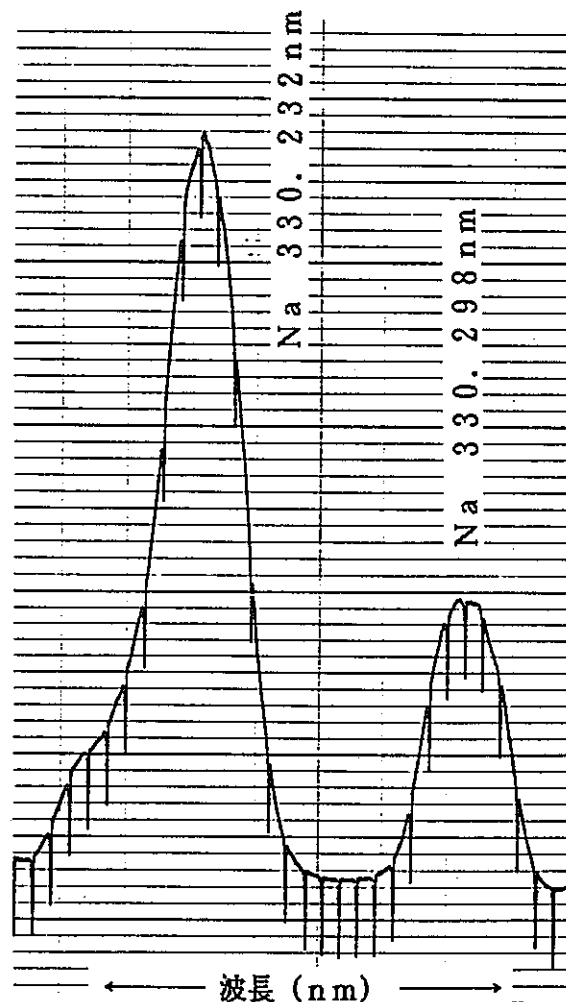
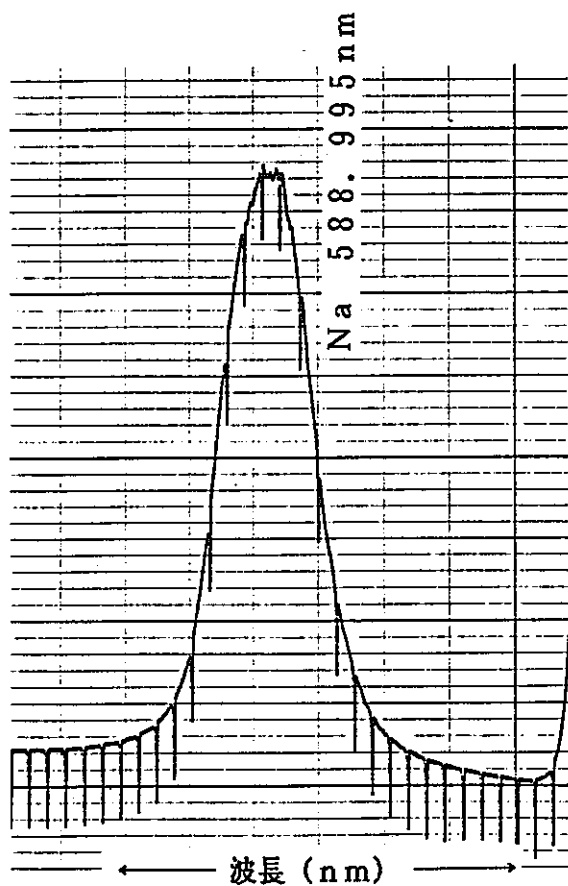


図-5.15 ナトリウムのスペクトルプロファイル

模擬廃液希釈液
(Na 200 ppm相当)



Na 単体溶液
(Na 200 ppm)

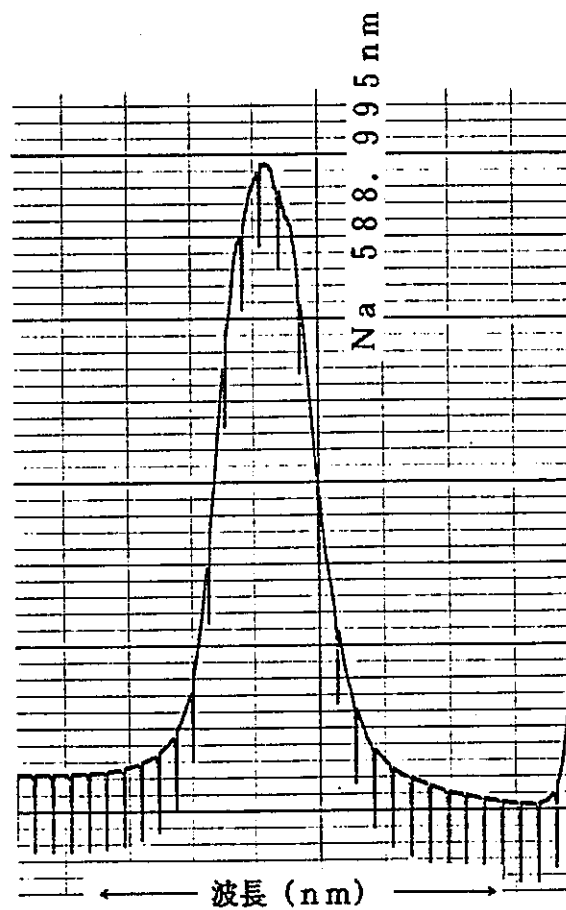
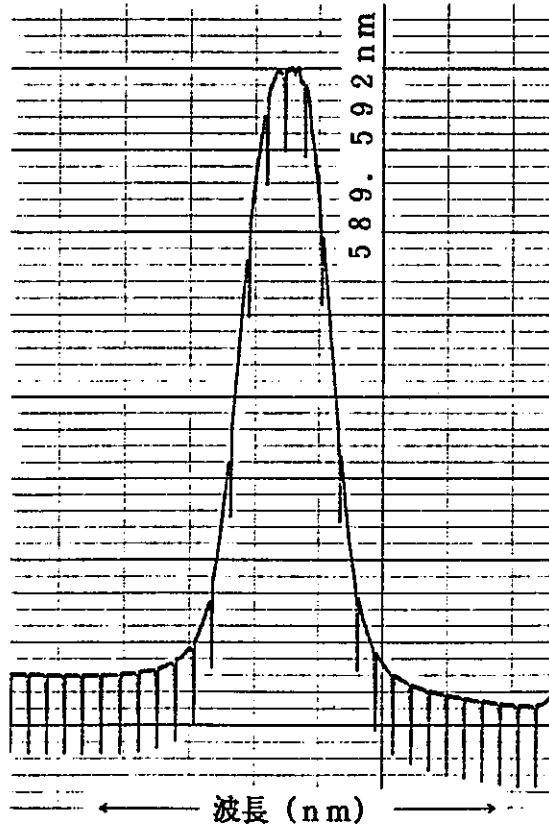


図-5.16 ナトリウムのスペクトルプロファイル

模擬廃液希釈液
(Na 200 ppm相当)



Na 単体溶液
(Na 200 ppm)

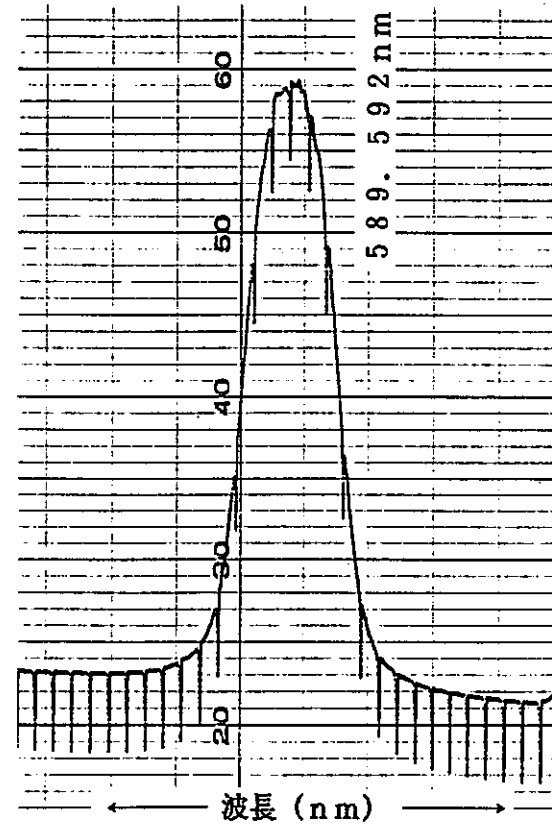


図-5.17 ナトリウムのスペクトルプロファイル

6. 分析試験結果

6. 1 分析試験の概要

DI-ICP発光分析法によるガラス固化体中のナトリウム定量法の実用性を総合的に評価するため、環境技術開発部のガラス固化試験において製造された模擬ガラス固化体を分析し、酸分解-原子吸光光度法による定量値と比較検討した。

6. 2 分析試験方法

(1) DI-ICP発光分析法

JISふるいで325mesh以下の粒径に調製したガラス試料0.5gを正確にビーカーに秤取り、1%エチルアルコール溶液50mlを加えたのち、マグネチックスターラで2分間攪拌する。溶液を攪拌しながらマイクロピペットで20 μ lを黒鉛カップ中に採取する。赤外線ランプで黒鉛カップを緩やかに加熱し、溶媒を揮散させる。DI-ICP発光部に導入し、本項6.4の試験条件で589.592nmにおけるナトリウムの発光強度（ピーク面積）を測定する。同様の操作でガラス標準試料STD-1~STD-5を測定し、得られた発光強度（ピーク面積）より作成した検量線からナトリウム含有率を算出する。

図-6.1に試験操作フローを示す。

(2) 化学分析法（原子吸光光度法）

JISふるいで325mesh以下の粒径に調製したガラス試料0.2gを正確にテフロンビーカーに秤取り、塩酸10ml、硝酸5ml、ふっ化水素酸5ml及び過塩素酸5mlを加えて加熱分解する。引き続き加熱して過塩素酸の濃厚な白煙を発生させ、シロップ状まで濃縮する。放冷後、(1+1)塩酸5mlで溶解し、水を加えて一定量に希釈する。原子吸光光度計のアセチレン-空気炎中に噴霧し、589nmにおける吸光度を測定する。同時にナトリウムの検量線溶液を測定し、得られた吸光度より作成した検量線からナトリウム含有率を算出する。

図-6.2に試験操作フローを示す。

6. 3 供 試 料

- (1) ガラス固化モックアップ試験流下ガラス No. 25 (白金族元素含有)
- (2) ガラス固化モックアップ試験流下ガラス No. 187 (白金族元素含有)
- (3) ガラス固化モックアップ試験流下ガラス No. T-3 (白金族元素含有)

6. 4 D I - I C P 発光分析試験条件

(1) D I - I C P 操作条件

高 周 波 電 力 : 1. 2 k W
クーラントガス流量 : 2 0 ℓ / m
プラズマガス流量 : 1. 8 ℓ / m
キャリアガス流量 : 0. 2 ℓ / m
黒鉛カップ高さ : ± 0 m m
プラズマ測光高さ : 1 5 m m

(2) 分光器測定条件

入 口 ス リ ッ ト 幅 : 5 0 × 1 0 0 μ m
出 口 ス リ ッ ト 幅 : 5 0 × 1 0 0 μ m
フ ォ ト マ ル 電 位 : 5 5 0 V
測 定 波 長 : 5 8 9. 5 9 2 n m

(3) 試料前処理条件

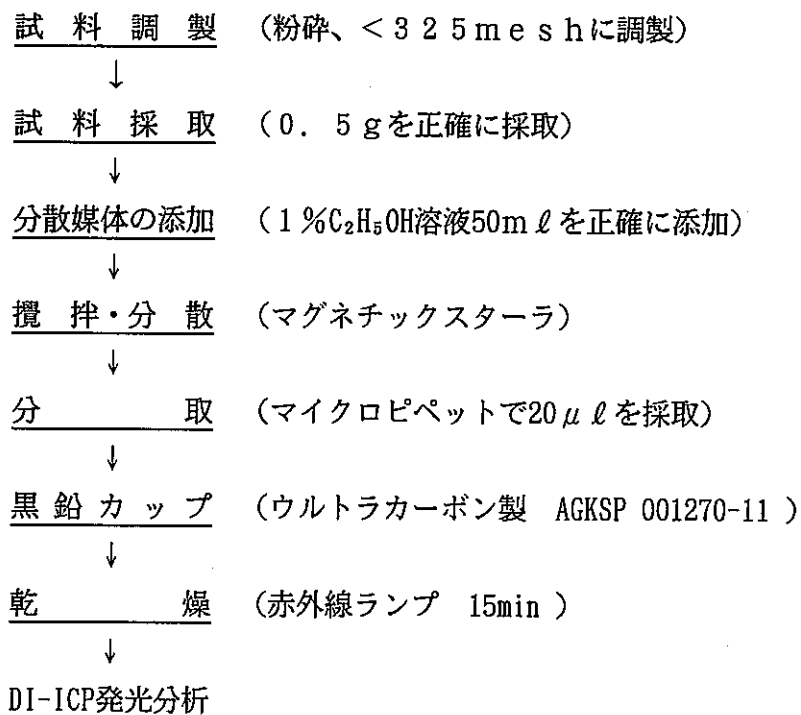
試 料 粒 径 : 3 2 5 m e s h 以下 (J I S ふ り い)
試 料 採 取 量 : 0. 5 g
分 散 媒 体 、 添 加 量 : 1 % エ チ ル ア ル コ ー ル 溶 液 , 5 0 m ℓ
分 散 方 法 : マ グ ネ チ ッ ク ス タ ー ラ
分 散 液 採 取 量 : 2 0 μ ℓ
乾 燥 方 法 、 時 間 : 赤 外 線 ラ ンプ , 1 5 m

6. 5 分析結果及び評価

模擬ガラス固化体の分析結果を表-6.1に、またD I - I C P発光分析法によるナトリウムの検量線の一例を図-6.3に示す。

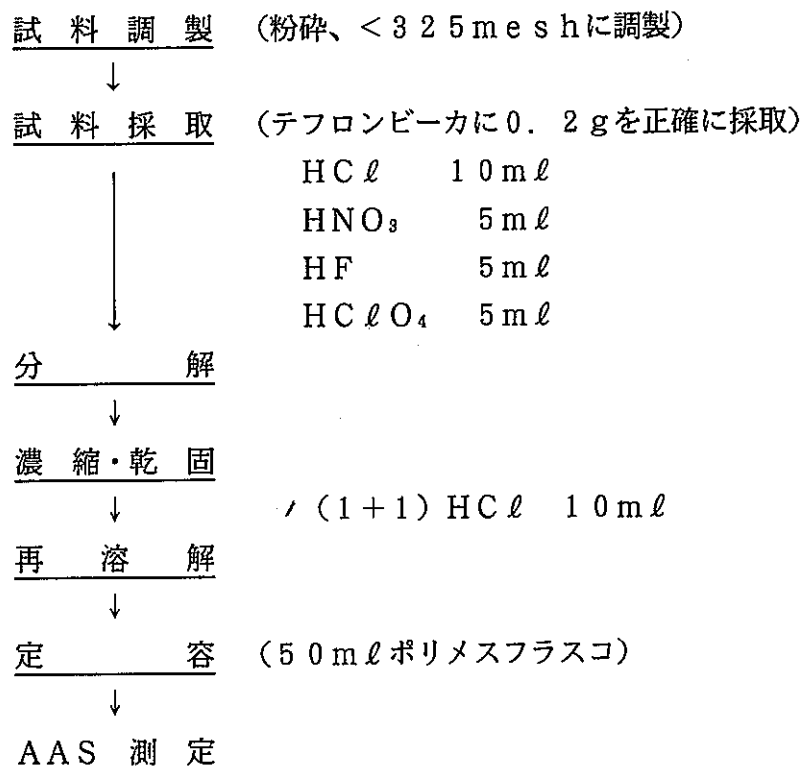
酸化ナトリウムの含有率として8.6～10%の模擬ガラス固化体を分析した結果、従来からガラス固化体中のナトリウム分析法として適用されている化学分析法（酸分解-原子吸光光度法）による定量値とよく一致し、化学分析値との偏差は、酸化ナトリウム含有率として-0.30～+0.35%であり、このときの偏差率は-4.07～+3.09%と十分な正確さを有することが分かった。また各試料について並行5回の測定における相対標準偏差（RSD）は1.76～3.20%であり、溶液分散法及びD I - I C P発光分析法を組み合わせた本分析法は、ガラス中のナトリウム直接分析法として十分実用可能であると判断した。

写真-6.1及び6.2にD I - I C P発光装置のプラズマの状態を示す。



測定条件	
• DI-ICP操作条件	
RF Power	: 1.2 KW
Coolant gas	: 20 l/min
Plasma gas	: 1.8 l/min
Carrier gas	: 0.2 l/min
• 分光器測定条件	
Input slit	: 50 × 100 μm
Output slit	: 50 × 100 μm
PMT Gain	: 550 V
Wavelength	: 589.592nm

図-6.1 DI-ICP分析操作フロー



測定条件	
装置	日立製作所製 180-80
フレーム	C ₂ H ₂ - Air
波長	589.0 nm
Slit	0.4 nm

図-6.2 原子吸光光度法操作フロー

表-6.1 模擬ガラス固化体の分析結果

(%)

試料名	25	187	T-3
化学分析法	8.60	9.70	10.0
DI-ICP法	8.52	9.83	9.79
	8.38	9.65	9.85
	8.17	10.5	9.65
	7.95	10.1	9.42
	8.23	9.91	9.69
平均値	8.25	10.0	9.68
標準偏差	0.22	0.32	0.17
相對標準偏差 (%)	2.67	3.20	1.76
偏差 (%)	-4.07	+3.09	-3.20

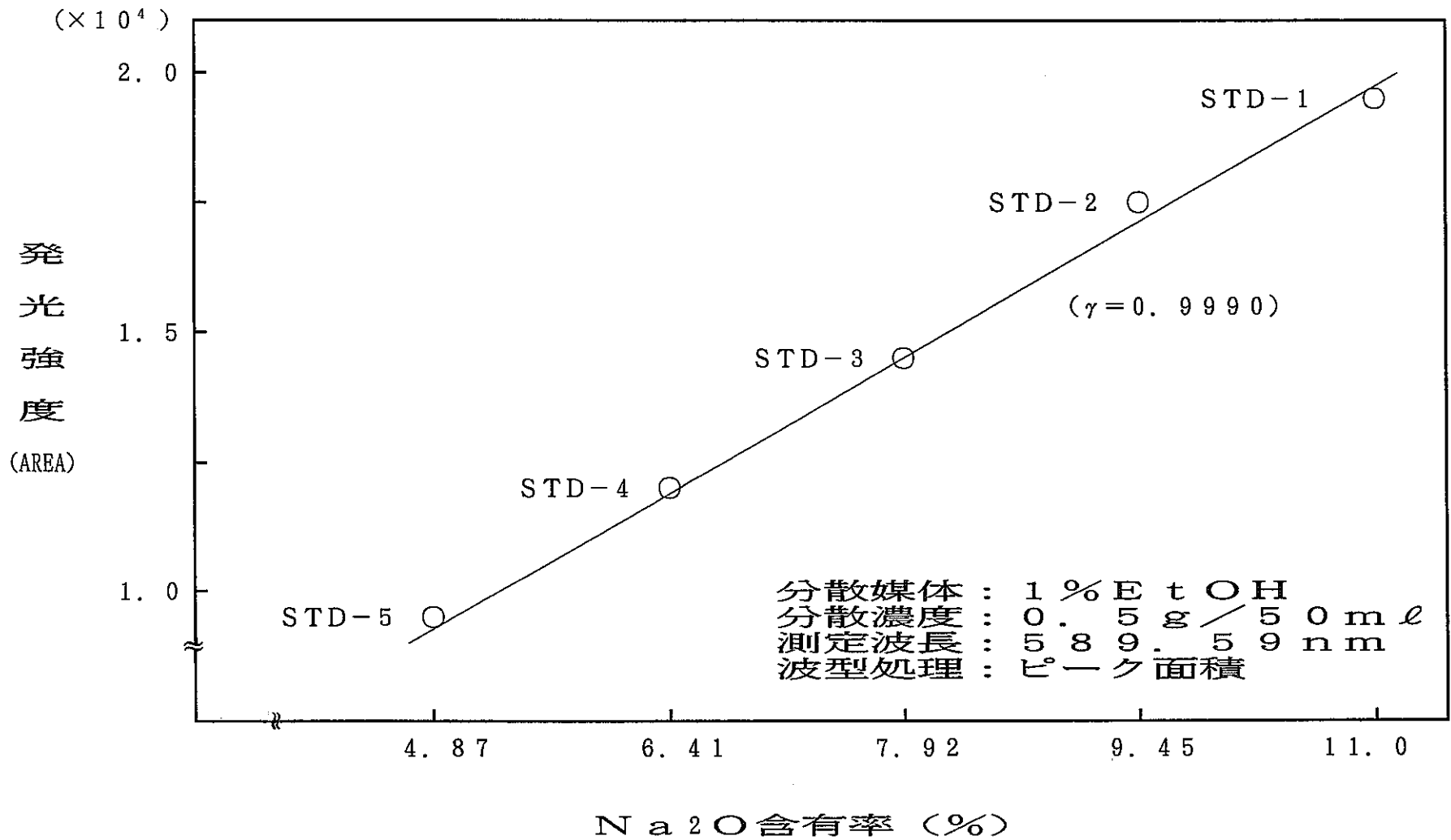


図-6.3 DI-ICPによるNaの検量線

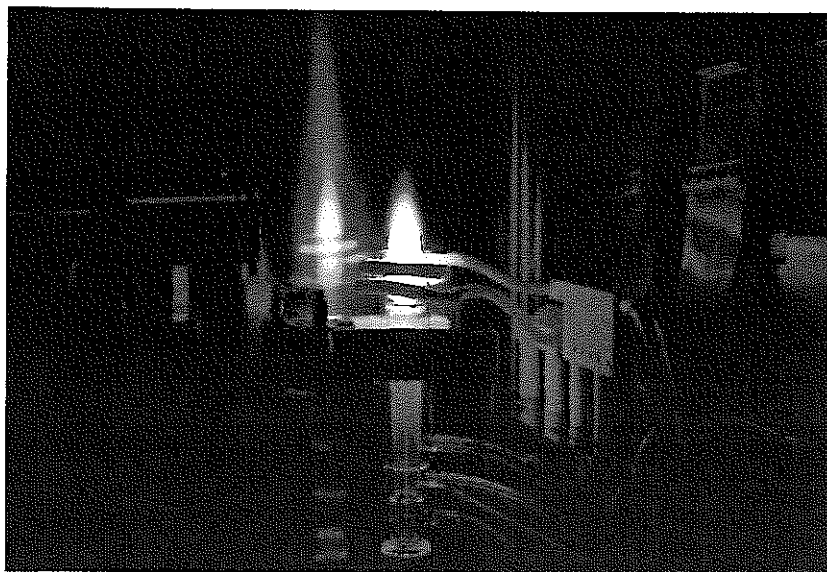


写真-6.1 DI-ICPトーチ (待機時)

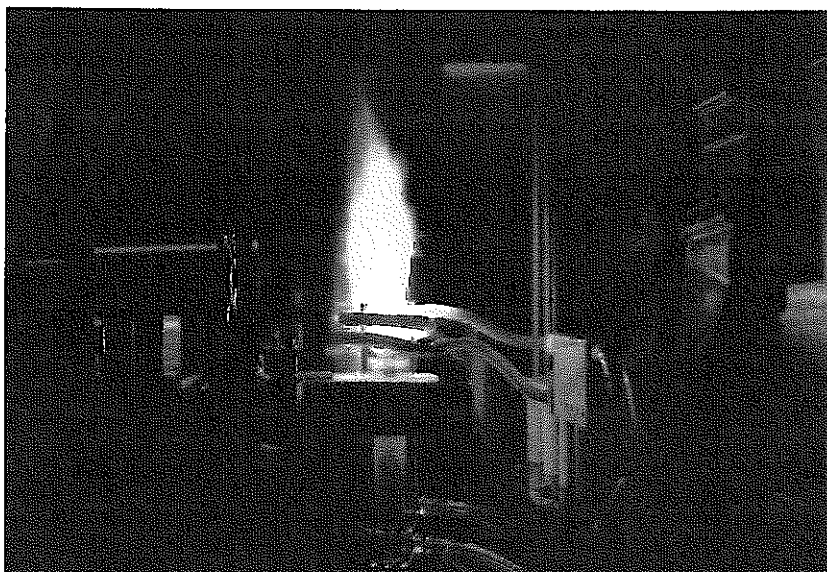


写真-6.2 DI-ICPトーチ (Na発光時)

7. ま と め

ガラス固化技術開発施設（TVF）における、ガラス固化体中のナトリウム分析法として、黒鉛カップ直接導入－ICP発光分析法を検討し、本法がセル内におけるガラス中のナトリウム分析法として実用できることを確かめた。主要な成果を以下に示す。

- (1) 黒鉛カップに直接充填したガラス中のナトリウムは、ICPによって定量的に励起発光し、その発光強度はナトリウム含有率に依存して変化する。
- (2) DI-ICP発光分析法におけるガラス中のナトリウムの蒸発気化時間は、ガラスの化学組成に依存して変化するが、スペクトル強度の積分値は組成変化の影響を受けず、ナトリウム量のみ依存する。すなわちナトリウムの発光強度を一定時間積分することにより、ガラス中のナトリウムの定量が可能である。
- (3) 微量試料の採取方法として溶液分散法が有効であり、粒径325mesh以下のガラス粉末を1%エチルアルコール溶液に分散希釈させたのち採取することにより、200 μ g程度の試料を2%（RSD）以下の精度で黒鉛カップ中に採取できる。
- (4) DI-ICP発光分析法におけるナトリウムの検量線の正確さ及びSB比は、ICPに導入する試料量に依存して変化する。今回の試験では、検量線の正確さ、SB比共に200 μ gのサンプリング時が最も良い値を示した。
- (5) DI-ICP発光分析法によるナトリウム定量における最適なプラズマ条件は、高周波電力1.2kW、クーラントガス流量20 ℓ /m、プラズマガス流量1.8 ℓ /m及びキャリアガス流量0.2 ℓ /mであった。
- (6) ナトリウムの分析線は、近接スペクトル及びバックグラウンドによる影響のない588.995nm または589.952nm が適している。
- (7) 決定した分析条件に基づき模擬ガラス固化体3種のナトリウムを定量した結果、化学分析法による定量値と良好な一致を示し、酸化ナトリウム含有率8.60~10.0wt%における化学分析値との偏差率は+3.09~-4.07%であった。また並行5回の測定における精度（RSD）は、1.76~3.20%であり、ガラス中のナトリウム分析法として十分な実用性を有していることを確かめた。なお、この条件によれば、酸化ナトリウム含有率4.87~11.0wt%における検量線の相関係数は、0.9990以上である。

8. 今後の検討課題

今回の検討結果から、黒鉛カップ直接導入－ICP発光分析法を応用したガラス固化体中のナトリウムの直接定量法の実用性は確認されたものの、本法をセル内分析技術として確立するためにはセル内操作型DI－ICP発光部の最適化検討、セル内におけるピペッティングの実用性確認などのハード的な検討課題が残されている。今後は、以下に示す課題を早急に検討していく考えである。

- (1) セル内操作型DI－ICP発光部の最適化検討
 - ・黒鉛カップ導入装置の腐食対策及び交換を含めた保守方法の検討
 - ・黒鉛カップ保持機構の改良
 - ・黒鉛カップ導入装置全体の耐放射線性確認
- (2) セル内における溶液分散サンプリングの実用性確認
 - ・ガラス試料の粉碎、篩別など前処理操作の実用性確認
 - ・マニピュレータによるマイクロピペッティングの実用性確認
 - ・マニピュレータ操作における分析精度、正確さの検証
- (3) 分析精度の高度化検討
 - ・DI－ICP発光分析法専用のデータ処理プログラム開発
 - ・塩化ナトリウムなどのナトリウム標準物質によるシステム校正手法検討
- (4) 他の分析項目への応用検討
 - ・FBR再処理試験に伴う不溶解性残渣分析への応用検討
 - ・微量元素の高感度分析への応用

9. 参考文献

- (1) 村山精一他；固体試料分析のためのプラズマ発光法（日本分光学会測定法シリーズ2 学会出版センター）
- (2) 不破敬一朗他；ICP発光分析（化学の領域増刊127号 南江堂）
- (3) 吉永 弘；応用分光学ハンドブック（朝倉書店）
- (4) 日本化学会編；化学便覧 基礎編I（丸善）
- (5) 分析化学 第39巻第6号（日本分析化学会）
- (6) 島津科学計測ジャーナル 第2巻第1号（島津製作所）
- (7) WAVELENGTH TABLES with INTENSITIES IN ARC, SPARK, OR DISCHARGE TUBE (THE TECHNOLOGY PRESS MIT)
- (8) R.K. Winge, V.A. Fassel ; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy An Atlas of Spectral Information