

特別講演

□第157回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演
(平成21年3月29日)

鉄鋼微量分析技術の開発と評価

Development and Applications of Analytical Techniques for Trace Elements in Iron and Steel

平井昭司

Shoji Hirai

東京都市大学 工学部原子力安全工学科
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

鉄鋼の材質を決めるのに不純物元素が大きな影響を与えていることは、鉄鋼材料の開発において注目しなければならないことからの一つである。特に、鉄鋼の材質が向上してくると不純物元素の低減化も望まれ、不純物元素の除去技術と同時に微量な不純物元素を信頼性高く分析・評価する技術も要求されている。また、近年の地球規模での環境問題とも関連して、鉄鋼分野の循環型社会の構築を目指し、年々増加する鉄鋼スクラップ材の利用・拡大により、鉄鋼スクラップ材から予想をもしない不純物元素の混入を避けることができない。不純物元素によっては、微量でも鉄鋼の材質を大きく左右させるトランプ元素のようなものもある。それゆえ、鉄鋼の材質を維持するためには、これらの元素の除去と微量元素を評価する分析技術が必要となる。

鉄鋼中の微量元素を評価する分析技術には、数多くの種々の分析法があるが、その一つに中性子放射化分析法 (Neutron Activation Analysis) がある。筆者は、1974年に武蔵工業大学に奉職してから継続して本法を利用して各種材料中の微量元素を定量してきた。今回、中性子放射化分析法により鉄鋼中の微量元素を定量するため、開発してきた分析法の一部を紹介するとともに、開発した分析技術の評価を行うこととする。

2 中性子放射化分析法

中性子放射化分析法¹⁻⁴⁾は次の通りである。試料中に含まれる元素(厳密には原子)に中性子を照射し、原子を放射化し、原子を放射性核種に変換する。放射性核種が壊変すると

き、多くの放射性核種は γ 線を放出する。この γ 線は、放射性核種固有のエネルギーを保有していることから、 γ 線エネルギーを測定することで変換前の原子の種類を知ることができる。また、 γ 線強度を測定することで、変換前の原子の量を知ることができる。すなわち、 γ 線エネルギーにより定性分析を行い、 γ 線強度から定量分析を行うことができる。このように中性子放射化分析法は、放射化した放射性核種の γ 線を測定することにより、元素を定量する方法であるが、また、放射性核種の γ 線強度は放射能強度と密接な関係があることから放射能強度の測定により元素を定量する方法でもある。

2.1 中性子放射化分析の原理

放射化される原子を含んだ元素の重量を W (g)、中性子の数(熱中性子束密度)を f ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、原子の放射化されやすさを示す放射化断面積を σ ($\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$)、放射化された放射性核種の壊変定数を λ (s^{-1})、放射化のための照射時間を t (s) としたとき、生成する放射能強度 A (Bq) は、(1) 式のとおりになる。

$$A = f \cdot \sigma (W \cdot N_A \cdot \theta / M) \{1 - \exp(-\lambda \cdot t)\} \cdots (1)$$

(1) 式における N_A はアボガドロ数(= 6.02×10^{23} 個)、 θ は放射化される原子の同位体存在率、 M は放射化する原子の質量数である。また、壊変定数 λ は、放射性核種の半減期 T (s) と深い関係があり、 $\lambda = \ln 2 / T$ となる。(1) 式において、 σ 、 λ 、 N_A 、 θ 、 M は物理定数であり、照射条件 f と t とが厳密に定まれば、放射能強度 A を測定することで、着目する元素の重量(元素量) W を求めることができる。しかしなが

* 昭和43年東工大学化学工学科を卒業し、49年同大学大学院原子核工学専攻博士課程を修了した。同年武蔵工大(現 都市大)原子力研究所助手となり、講師、助教授を経て平成6年教授に昇任した。10年同大学工学部教授となり、現在に至る。

ら、物理定数のうち σ や照射条件 f は、不確かさの大きい値であるので、放射能強度の測定だけからでは、正確に元素量を求めることができない。それゆえ、一般には含有量が既知の標準試料と未知試料とを同時に照射して、これらの放射能強度の比と標準試料中の既知含有量の積から簡単に未知試料中の元素含有量を求める。この放射線強度の算出は、実際には γ 線測定をして求めることになり、この γ 線強度から元素含有量を算出することになる。

このように中性子放射化分析法は、放射化された原子の生成放射能強度から元素量を算出するので、分析感度は条件にもよるが $\mu\text{g} \sim \text{pg}$ のレベルで分析できる高感度分析法といわれている。また、放射能の壊変は、試料を構成する元素の化学状態や物理状態あるいはマトリックス元素に依存しないことから他の化学分析法にみられないように幅広い範囲で元素量と放射能強度の間で直線性が成り立っている。そのため、本法により得られた値は、真度の高い分析値となっている。

2.2 中性子放射化分析法の種類

中性子放射化分析法の種類は、試料を照射した後に γ 線測定するまでの取扱方法の違いにより2種類に分類することができる。機器中性子放射化分析法 (Instrumental Neutron Activation Analysis : INAA) と放射化学中性子放射化分析法 (Radiochemical Neutron Activation Analysis : RNAA) である。前者は、照射後の試料をそのまま γ 線測定し、多元素・同時分析する方法である。後者は、照射後に特定の放射性核種を放射化学分離し、 γ 線測定する方法でより高感度に特定の元素を分析する方法である。 γ 線測定する検出器が、最近では半導体 Ge 検出器となり、多くの γ 線を高分解能で検出することができることから、INAAにより1度の γ 線測定で多数の元素に基づく γ 線を収集することができ、簡便に分析値を提供できる。そのため煩雑な化学処理操作で放射能を扱うRNAAより広く使用されている。また、利用する中性子の種類により、原子炉中性子放射化分析法、熱中性子放射化分析法、熱外中性子放射化分析法、速中性子放射化分析法等の分類の方法もある。この場合も一般には原

子炉中性子放射化分析法が広く使われ、原子炉の語句が省略され用いられている。なお、このときの放射化させるための中性子は熱中性子が利用され、着目する原子と (n, γ) の核反応 (${}^A_ZX + n \rightarrow {}^A_ZX + \gamma$) を起こし、質量数が元の原子より1多い同位体を生成する。原子炉中性子には熱中性子よりは数が少ないが速中性子成分も存在している。この中性子は、原子と (n, p) 、 (n, α) 等の核反応 (${}^A_ZX + n \rightarrow {}^A_{Z-1}Y + p$, ${}^A_ZX + n \rightarrow {}^A_{Z+2}W + \alpha$) を起こし、元の原子とは別種の核種を生成する。

3 中性子放射化分析法の鉄鋼への適用

3.1 高純度鉄の分析

中性子放射化分析法による鉄鋼中の微量元素を定量する分析上の特徴を把握するためには、認証値が定まった高純度鉄標準物質を中性子放射化分析し、分析値と認証値とを比較し、さらに、各元素の定量下限値を求めることでその有用性を知ることができる。Feの中性子放射化分析のための核データを表1に示す。Feは数種の同位体から構成されているので、中性子との核反応では複数の放射性核種が生成する。鉄鋼中の微量元素を定量するときに、マトリックスの鉄から生成する核種の ${}^{59}\text{Fe}$ 、 ${}^{54}\text{Mn}$ 、 ${}^{51}\text{Cr}$ 、 ${}^{56}\text{Mn}$ は分析対象核種にとって妨害核種となる。しかし、放射化断面積がさほど大きくないことと、核反応を起こす標的核種の同位体存在率が小さいことなどから、妨害核種の生成放射能はそれほど大きくならず、INAAにより多くの微量元素を定量することができる。表2に(社)日本鉄鋼連盟から頒布されている高純度鉄標準物質JSS003-2、JSS002-3、JSS001-3、JSS001-4を定量した結果⁵⁻⁷⁾の一部を示す。分析値のうち認証値あるいは参考値があるものもあるが、従来の化学分析法で認証値が定まっていない元素もある。認証値あるいは参考値がある元素について、INAAにより定量された値はほぼこれらの値に等しいことがわかり、本法による妥当性が明らかとなった。さらに、分析値が定まっていない元素について本法により一部定量で

表1 中性子によるFe原子核の主なる核反応

標的核種	同位体存在率 (%)	核反応	生成核種	半減期	γ 線エネルギー (keV)
${}^{54}\text{Fe}$	5.84	n, γ	${}^{55}\text{Fe}$	2.6y	—
		n, p	${}^{54}\text{Mn}$	313d	835
		n, α	${}^{51}\text{Cr}$	27.8d	320
${}^{56}\text{Fe}$	91.68	n, γ	${}^{57}\text{Fe}$	安定	2113, 1811, 847
		n, p	${}^{56}\text{Mn}$	2.58h	
${}^{57}\text{Fe}$	2.17	n, γ	${}^{58}\text{Fe}$	安定	1292, 1099
${}^{58}\text{Fe}$	0.31	n, γ	${}^{59}\text{Fe}$	45.0d	

きることがわかった。微量元素濃度レベルにもよるが、約6～10元素を定量できた。

また、定量された元素について本法による定量下限値⁸⁾を図1に示す。棒グラフにおける網掛け部分は、定量下限値を意味し、その上の値は分析値を意味する。この高さの割合がいわゆるS/N比にも相当することから、この比が大きい元素についての分析値の信頼性はそれだけ高く、逆にほぼ1に近い元素での分析値の信頼性は悪くなる。また、図からも明らかのように微量元素濃度が多少変わってもマトリックスであるFeからの放射能が定量下限値を決定するので、各元素においてほぼ同一の値になっている。図2に高純度標準物質JSS172-7における各元素の定量下限値を低濃度から高濃度へと順番に並べた。AuやSmのppbレベルからSrやZrの数100ppmレベルでの定量範囲があることがわかり、元素ごとに分析上の特徴をつかむことができる⁹⁾。なお、図1に示された元素のうちAl、V、Znを除いた元素は、Feと親和性

が高い元素の親鉄元素および親銅元素に分類され、鉄から除去しがたい元素に分類されている。

3.2 鉄鉱石の分析

高純度鉄中の微量元素の多くをINAAにより定量できることは、3.1節の説明からも明らかであると思う。鉄鋼分析においては、鉄鋼の原材料となる鉄鉱石の分析も重要なポイントの一つにあげられる。すなわち、原材料に含まれている微量元素が、製錬から製品をつくる過程においてどのような挙動するかを把握しなければならないからである。鉄鉱石標準物質JSS803-4及びJSS805-1をINAAにより分析した結果⁸⁾の一部を表3に示す。いずれの試料においても分析対象元素の数を52元素として分析を行ったが、JSS803-4では33元素、JSS805-1では29元素を定量することができた。両試料に共通することであるが、ppmレベルの希土類元素等が本法により定量できている。また、本法におけるγ線測定では通常の

表2 機器中性子放射化分析法による高純度鉄標準物質中の微量元素の定量結果

	JSS003-2		JSS002-3		JSS001-3		JSS001-4	
	分析値(ppm)	認証値(ppm)	分析値(ppm)	認証値(ppm)	分析値(ppm)	認証値(ppm)	分析値(ppm)	認証値(ppm)
Al	1.54 ± 0.37	(3)	5.4 ± 1.4	(6)	0.038 ± 0.006	(0.2)	0.190 ±	<0.7
V	0.22 ± 0.01	—	0.058 ± 0.014	—	0.039 ± 0.003	(<0.1)	0.0371 ± 0.007	(<0.1)
Cr	10.5 ± 2.0	13	<3.6	2	<7.8	(<0.3)	<8	(<1)
Mn	<26	18	<26	15	<8.2	0.03±0.009	<8	(0.03)
Co	22 ± 1	25	0.24 ± 0.03	(0.3)	0.23 ± 0.02	0.3±0.08	0.258 ± 0.0014	0.3±0.04
Ni	33 ± 4	33	<9.3	(0.6)	<3.4	(<0.2)	<1.8	(<0.3)
Cu	20 ± 1	18	2.4 ± 0.3	(2)	0.88 ± 0.32	0.4±0.08	<0.81	0.5±0.12
Zn	0.35 ± 0.09	—	0.22 ± 0.07	—	7.0 ± 0.5	7.1±0.7	6.32 ± 0.94	6.8±0.83
Ga	0.54 ± 0.12	—	0.29 ± 0.07	—	<0.16	—	<0.075	—
As	0.37 ± 0.02	—	1.42 ± 0.07	(2)	0.131 ± 0.005	(0.1)	0.191 ± 0.008	(<0.3)
Mo	3.8 ± 0.6	4	<0.12	—	<0.34	—	<0.13	(<0.3)
Sb	0.039 ± 0.006	—	<0.005	—	<0.0058	—	<0.006	—
W	0.117 ± 0.013	—	0.085 ± 0.008	—	0.26 ± 0.02	(0.3)	0.252 ± 0.032	0.3±0.09

()の値は参考値

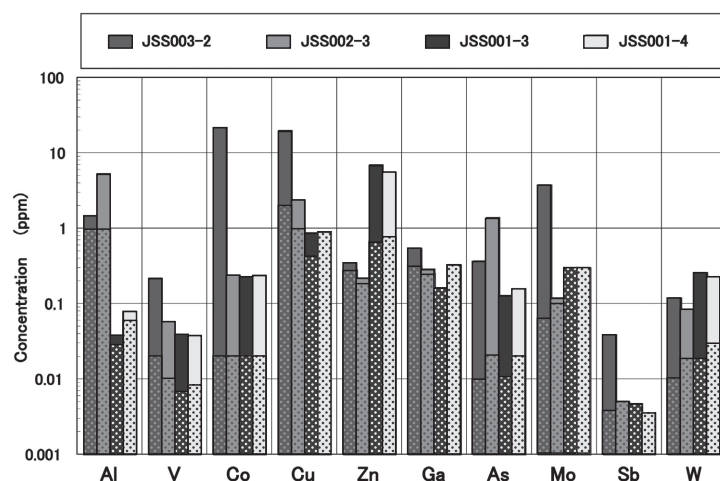


図1 高純度鉄標準物質中の微量元素と定量下限値

Ge 検出器 1 台で γ 線測定する方法と、Ge 検出器と NaI (Tl) 検出器とを組み合わせた反同時測定法を併用して行った。通常の γ 線測定では、Zn を定量する ^{65}Zn の γ 線ピークが、マトリックスの ^{59}Fe により隠れてしまうのが、反同時測定法を用いると ^{59}Fe に起因したバックグラウンドが約 1/7 に低減し、 ^{65}Zn ピークが検出され定量が行えた。さらに、認証値が求められている元素の分析値を認証値と比較すると非常によく一致し、本法の多元素分析の有用性が示されることになる。

3.3 放射化学中性子放射化分析による特定元素の定量

3.1 及び 3.2 節においては、INAA により高純度鉄及び鉄鉱石中の微量元素を定量した結果を示した。鉄試料が高純度になるに従い、定量できる微量元素の数が限られるが、数多くの元素が定量できることがわかった。定量できる微量元素の数は、先にも示したように試料を構成するマトリックス元素 Fe の影響が大きい。そのため、特定の元素を定量する必要があるときには、マトリックス元素の除去を行わなくてはならない。通常の化学分析法でも同様にマトリックス元素の除去を行うが、微量元素になるに従ってマトリックス元素と分析対象元素との分離・濃縮操作に厳しい課題が課せられる。すなわち、微量元素になるに従い操作中に揮散したり、環境から混入（汚染）したりする影響が大きくなり、回収率の悪化を招きやすくなるので、これらが起こらないように厳重な注意で化学操作をしなければならない。一方、RNAA では照射するまで汚染の注意を払わなくてはならないが、照射後は別の原子に変換しているので環境からの汚染があっても測定には全く影響がない。また、生成した放射性核種は超微量となるが、通常の化学分析が行える量の担体を加えることにより容易に分析目的核種を分離できる。それゆえ、バックグラウンドの影響が非常に小さく、INAA よりより高感度に微量元素

を定量できる。唯一、大きな問題点は、放射能を扱うことで、操作者の放射線による被曝に気を付けることである。

3.3.1 高純度鉄中のモリブデンの定量

Mo は鉄中から除去しがたい元素であることは、3.1 節のところで示した。高純度標準物質において、高純度化が進んだ試料の INAA では、定量下限値しか得られない。そこで、ま

表 3 機器中性子放射化分析法による鉄鉱石標準物質中の微量元素の定量結果

	JSS803-4		JSS805-1	
	分析値(ppm)	認証値(ppm)	分析値(ppm)	認証値(ppm)
Na	116 ± 14	110	31 ± 6	(40)
Al	14500 ± 800	15,500	5200 ± 40	5400
Cl	116 ± 19	—	<97	—
K	82 ± 6	83	43 ± 7	(60)
Sc	3.2 ± 0.2	—	1.37 ± 0.05	—
Ti	750 ± 50	740	179 ± 23	180
V	27 ± 2	(30)	53 ± 2	(50)
Cr	29 ± 2	(30)	24 ± 2	2
Mn	880 ± 40	840	2600 ± 200	2500
Fe(%)	64 ± 4	62.48	69 ± 3	68.04
Co	7.9 ± 0.4	—	9.6 ± 0.4	—
Ni	19.9 ± 2.4	—	22 ± 3	—
Cu	<72	(10)	<71	(10)
Zn	13.0 ± 1.5	(20)	13.5 ± 1.5	(20)
As	8.6 ± 0.6	—	11.5 ± 0.8	—
Br	0.97 ± 0.18	—	<0.17	—
Zr	70 ± 19	—	<57	—
Mo	<1.3	—	<1.8	—
Sb	0.86 ± 0.11	—	3.8 ± 0.2	—
I	3.2 ± 0.7	—	<4.3	—
Ba	94 ± 17	—	106 ± 16	—
La	16.3 ± 1.0	—	6.0 ± 0.4	—
Ce	30 ± 2	—	12.2 ± 0.9	—
Nd	14.8 ± 2.1	—	6.3 ± 1.1	—
Sm	2.8 ± 0.3	—	1.68 ± 0.24	—
Eu	1.06 ± 0.07	—	0.44 ± 0.03	—
Tb	0.66 ± 0.11	—	0.34 ± 0.06	—
Dy	5.7 ± 0.5	—	2.7 ± 0.3	—
Yb	2.8 ± 0.5	—	0.67 ± 0.09	—
Lu	0.52 ± 0.05	—	0.154 ± 0.027	—
Hf	1.01 ± 0.13	—	0.156 ± 0.026	—
Ta	0.22 ± 0.03	—	<0.062	—
W	47 ± 2.000	—	43 ± 2	—
Th	2.6 ± 0.300	—	0.35 ± 0.03	—
U	1.53 ± 0.080	—	3.4 ± 0.2	—

() の値は参考値

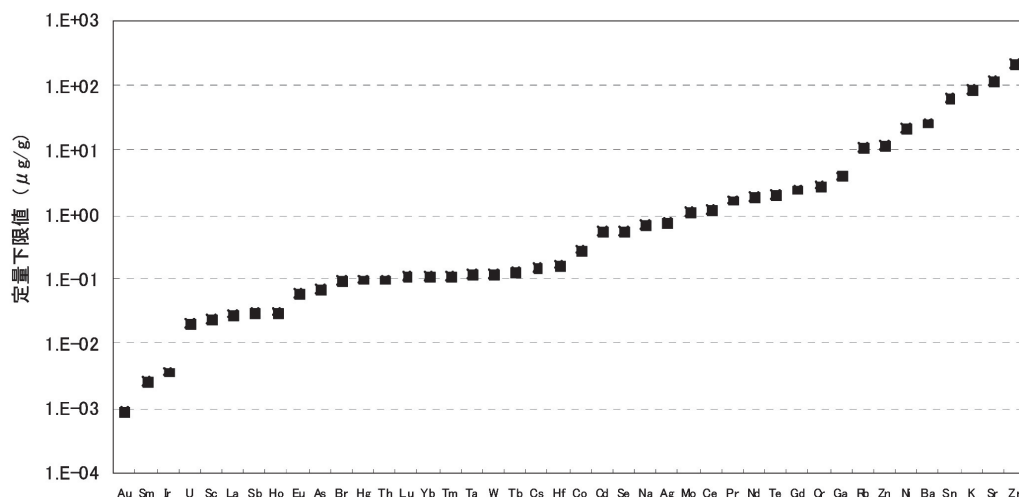


図 2 高純度鉄標準物質 JSS172-7 の機器中性子放射化分析における定量下限値

ず、認証値が示されている鉄鋼標準物質 JSS170-7 (Mo: 110 ± 4 ppm) を分析し^{10,11)}、分析方法の妥当性を確認した。図3に本法の概略を示し、表4には Mo の中性子放射化分析のための核データを示す。Mo を定量するためには、⁹⁹Mo の γ 線 (140.5keV) を測定するが、実際には ⁹⁹Mo が β^- 壊変してできた ^{99m}Tc の γ 線 (140.5keV) と ⁹⁹Mo の γ 線を同時に測定する。⁹⁹Mo と ^{99m}Tc は過渡平衡が成立する関係なので、化学分離操作した後、過渡平衡がほぼ成立する 40 時間以上経過して γ 線測定しなければならない。Mo の鉄鋼からの分離は、照射した試料を塩酸で溶解した後、リンモリブデン酸アンモニウムを保持担体として加え、アンモニア水を加えることで、水酸化鉄沈殿をつくり、Fe との分離を行う。その後、上澄み液にリンモリブデン酸アンモニウムを再び添加し、Mo をこの沈殿に濃縮する。沈殿を再溶解し、陽イオン交換クロマトグラフィで不純物を除去して再びリンモリブデン酸アンモニウムの共沈を行い、 γ 線測定試料とした。JSS170-7 の定量結果は、 111 ± 2 ppm となり、認証値とよい一致を得た。このときの定量下限値は、0.04ppm でかなり低レベルまで定量できることがわかった。

さらに、高純度標準物質の JSS001-4 を本法により分析したところ、JSS170-7 と同一条件の中性子束密度で照射したところ、⁹⁹Mo を検出することができず定量できなかった。そのため、約 25 倍高い中性子束密度で照射したところ、 11.0 ± 0.05 ppb の分析値を得た。このときの定量下限値は、2ppb で

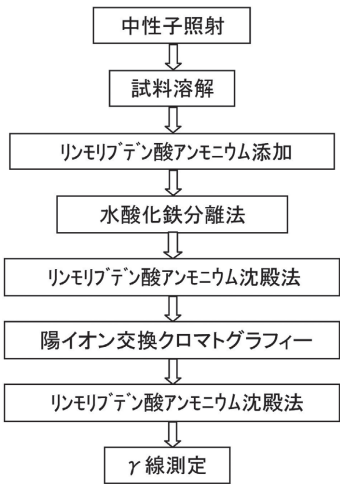


図3 放射化学中性子放射化分析法による Mo の定量フロー

表4 中性子による Mo 原子核の主なる核反応

標的核種	同位体存在率 (%)	核反応	生成核種	半減期	γ 線エネルギー (keV)
⁹⁸ Mo	23.78	(n, γ)	⁹⁹ Mo	2.8d	140.5, 366.4, 739.5, 777.9
		(n, γ , β^-)	^{99m} Tc	6.04h	140.5, 142.7

あった。また、JSS00-3では、 8.4 ± 0.3 ppb、JSS3-4 (参考値: 700ppb) では、 670 ± 12 ppb の分析値を得た。このように超低レベルの分析を行うためには、生成放射能強度を上げることも一つの要因にあげられる。

3.3.2 高純度鉄中のコバルトとニッケルの同時定量

Co と Ni も Mo と同様に鉄から除去できない元素である。Co は表5に示すように熱中性子により ⁶⁰Co が生成する。また、Ni は、熱中性子による (n, γ) 反応よりは、速中性子による (n, p) 反応が起こり、⁵⁸Co が生成する。そこで、⁶⁰Co と ⁵⁸Co とを同時に分離測定することで Co と Ni を同時に定量することができる。高純度鉄標準物質 JSS003-4 (認証値: Co; 28.9 ± 1.6 ppm, Ni; 36.0 ± 1.1 ppm) と JSS001-4 (認証値: Co; 0.32 ± 0.04 ppm, 参考値: Ni; < 0.3 ppm) を RNAA により分析した^{12,13)}。マトリックスから Co の分離は、照射後塩酸により溶解し、8M に調整する。その後、陰イオン交換クロマトグラフィを行い、マトリックスからの ⁵¹Cr、⁵⁴Mn を流し去る。その後、5M 塩酸を流し、⁶⁰Co と ⁵⁸Co を溶離させる。このとき、⁵⁹Fe は樹脂中に吸着している。溶離した ⁶⁰Co と ⁵⁸Co に CoCl₂ を加え、アルカリ性にして、Co (OH)₂ の共沈を作成し、 γ 線測定をした。このようにして得られた結果は、JSS003-4 で Co; 26.4 ± 0.2 ppm, Ni; 33.6 ± 0.3 ppm、JSS001-4 で Co; 0.241 ± 0.001 ppm, Ni; 0.093 ± 0.009 ppm であった。Co と Ni とも認証値がある試料では、標準物質より変動係数が小さい値で分析値が得られたとともに、認証値よりは多少低い値であった。どちらの値が真値に近いかは、高感度な他の分析法と比較しなければならないが、サブ ppm レベルの Co と Ni を本法により高精度で定量できた。

3.4 文化財鉄への応用

現代の鉄鋼材料について微量元素を評価するのに中性子放射化分析の有効性は示されたと思うが、文化財の鉄関連物質の材質評価や原料の産地推定にも本法が有用であることが示されている。ページ数の関係で多くは語れないが、一例を示す。われわれの長年の微量元素に関する研究成果によって、たたら製鉄における鉄原料と鉄製品あるいは鉄原料と鉄滓の間において前者では、As と Sb との間に、後者の間に Ti と V との間に一定の関係があることを見出した。すなわち、As/Sb 濃度比¹⁴⁾あるいは Ti/V 濃度比¹⁵⁾がそれぞれの間で

表5 中性子による Co と Ni 原子核の主なる核反応

標的核種	同位体存在率 (%)	核反応	生成核種	半減期	γ 線エネルギー (keV)
⁵⁹ Co	100	(n, γ)	⁶⁰ Co	5.271y	1173.2, 1332.5
⁵⁸ Ni	68.077	(n, p)	⁵⁸ Co	70.916d	810.8

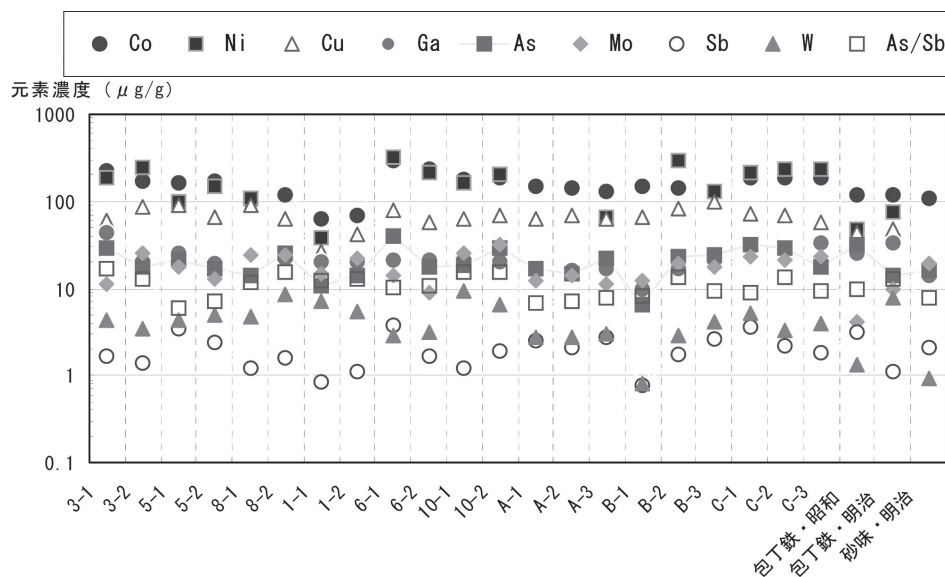


図4 西本願寺御影堂の瓦鉄釘と奥出雲包丁鉄とにおける微量元素濃度

一定であった。この関係を利用すると、文化財鉄器あるいは出土した遺物を分析することで鉄原料の産地推定を行えるといえる。図4に示すように1636年に建立された本願寺御影堂（京都）の屋根瓦に使用されていた鉄釘と明治末期及び昭和初期に奥出雲（島根）の地でたたら製鉄によりつくられた鉄をINAAにより分析した結果¹⁶⁾、As/Sb濃度比が両者の間でほぼ一致し、また、定量された他の微量元素濃度もほぼ等しいことから、鉄釘の原材料が奥出雲産であるということが推察できるようになった。言い換えれば、鉄釘に残された微量元素の存在割合が生体認証のようになり、鉄材の流通に対する新たな知見を与えることになりうる重要な情報を提供するものと思われる。

4 おわりに

近年の鉄鋼の特質は、微量元素の影響がかなり大きく寄与している。また、環境問題と関連し、スクラップ材料の利用量が増加し、多くの微量元素が混入する恐れがある。この微量元素を制御・除去・管理するためには、信頼性がおける微量分析法が必要となる。高感度で真度が高い分析法として中性子放射化分析法があるため、日常分析を行うための新たな分析法を開発するための支援分析法として本法の活用が有用であると思われる。また、少ない試料量で分析が行えるため、文化財試料のような貴重な試料の分析には本法が有効に役立つと思われる。

参考文献

- 1) 平井昭司：ふえらむ，3 (1998) 11，787.
- 2) 平井昭司，岡田往子：ふえらむ，12 (2007) 5，34.
- 3) 平井昭司：入門 鉄鋼分析技術，日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編，日本鉄鋼協会 (2001)，43.
- 4) 続 入門鉄鋼分析技術，日本鉄鋼協会 (2007)
- 5) 鈴木章悟，平井昭司：分析化学，41 (1992)，T87-T90.
- 6) 平井昭司，岡田往子，鈴木章悟：材料とプロセス，10 (1997)，693.
- 7) 平井昭司：鉄と鋼，85 (1999)，91.
- 8) 鈴木章悟，平井昭司：分析化学，44 (1995)，209.
- 9) 岡田往子，平井昭司：鉄と鋼，89 (2003)，900.
- 10) 平井昭司，山口直樹，岡田往子，鈴木章悟，三頭聡明：材料とプロセス，12 (1999)，614.
- 11) 山口直樹，岡田往子，鈴木章悟，平井昭司，三頭聡明：分析化学，48 (1999)，421.
- 12) 山口直樹，岡田往子，鈴木章悟，平井昭司，三頭聡明：材料とプロセス，13 (2000)，660.
- 13) 山口直樹，岡田往子，鈴木章悟，平井昭司：分析化学，49 (2000)，683.
- 14) 平井昭司，岡田往子，平尾良光，石橋耀一：材料とプロセス，14 (2001) 1，228.
- 15) 平井昭司：材料とプロセス，16 (2003) 1，264-266.
- 16) Shoji Hirai：Non-destructive Examination of Cultural Objects, National Research Institute for Cultural Properties Tokyo, (2006) 26.

(2009年3月27日受付)