

# 実験室系 XAFS 装置を用いた 皮革, めっき, 鉱石中の六価クロムの分析

山本 孝<sup>a,b\*</sup>, 近藤正哉<sup>b</sup>

## Analysis of hexavalent chromium species in household articles by a laboratory-type X-ray absorption spectrometer

Takashi YAMAMOTO<sup>a,b\*</sup> and Masaya KONDO<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Regional Science, Graduate School of Integrated Arts and Sciences,  
The University of Tokushima, 1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

<sup>b</sup> Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,  
The University of Tokushima, 1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

(Received 21 February 2015, Revised 5 September 2015, Accepted 13 September 2015)

Cr K-edge XANES spectra of various kinds of household articles such as leather products and chromate conversion coatings were recorded with a laboratory-type X-ray absorption spectrometer for quantitative analysis of hexavalent chromium species. The low energy resolution settings were found to be enough and suitable for the quantitative analyses with the spectrometer. The tiny but distinct preedge peak characteristics to hexavalent chromium species could be detected in XANES spectra of chromate conversion coatings with iridescent color, and the ratios of hexavalent to sum of hexa- and trivalent chromium species ( $\text{Cr}^{6+}/(\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+})$ ) were calculated by the preedge peak height.

**[Key words]** Hexavalent chromium, Laboratory-type XAFS spectrometer, Leather products, Chromate conversion coatings, EDX

身の回りにあるクロムを含む多様な物品のクロム K 殻 X 線吸収スペクトルを実験室系装置により測定し、XANES スペクトル解析により三価クロム種に対する六価種の定量分析を行った。高感度および高分解モードのスリット設定で測定された XANES スペクトルの形状比較より、定量分析のために適した測定条件について論じた。全クロム中六価クロム種の定量はプリエッジピーク高さをを用い、二種類の六価クロム化合物を用いても検量線の傾きの差は 1% であった。解析の結果、測定した三点の革製品およびクロム白雲母には六価クロム種は含まれていなかった。虹色光沢を呈したクロメート試料からは六価クロム種が検出された。

**[キーワード]** 六価クロム定量分析, 実験室系 XAFS, 皮革製品, クロメート, 蛍光 X 線分析

a 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502

\* 連絡著者: takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp

b 徳島大学総合科学部総合理数学科 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502

## 1. 緒言

クロムは特殊鋼、めっき保護のためのクロメート皮膜、革製品、耐火材、顔料などの身近な多種多様の製品に含まれている。クロムは-2, 0, 2, 3, 4, 5, 6 価の様々な酸化状態をとりうるが、一般的には0, 3, 6 価が安定である<sup>1-3)</sup>。六価クロムは強い酸化力を有し、人体に対する炎症および腫瘍発生、発がん性をはじめとする強い毒性が報告されている<sup>3-5)</sup>。化学物質排出把握管理促進法の第一種指定化学物質であり、かつ厳しい環境基準が設定されており、RoHS 指令では特定有害物質として電子・電気機器に用いられる材料中の含有量の規制も行われている。これまで無機顔料およびクロメート処理が施された鋼板など六価クロム種を含む物質は広く使用されてきた。製品の防錆や耐食性その他要求される性能を達成するため、または代替技術開発過程にあるなど、六価クロム化合物は、減少傾向にはあるものの現在でも使用されている。また工場跡地などの土壌汚染等の問題は現在でも一部継続しており、焼却灰、スラグ、スラッジなどの産業廃棄物中など六価クロム種を含む可能性のある物質のリスク評価、環境モニタリング、品質管理の観点からもさまざまな製品、環境試料中に含まれる全クロム中六価種の定量分析は重要である。

六価クロム種の定量法は測定対象とする検体により、容量法、吸光光度法、原子吸光法、ポテンショメトリーなどさまざまな手法が利用されている<sup>2, 3)</sup>。工業排水などの水性試料、クロメート被膜などに含まれている六価クロム種の定量には、六価クロム種と酸性溶液中で反応して生成するクロム-ジフェニルカルバゾン錯体の濃度を紫外可視吸収分光法により決定する

いわゆるジフェニルカルバジド吸光光度法が広く利用されている。その一方で吸光光度法による定量分析では共存種による妨害、被膜試料など溶出操作を要する場合には溶出効率等の問題があり、汎用性の高い六価クロム種の高精度分析手法が確立されているとは言い難い。

X 線吸収分光法 XAS は基本的に非破壊分析であるために特別な前処理を必要とせず、また含まれる元素全体の平均値を反映する特性より、近年では Cr K 殻 X 線吸収端近傍微細構造 XANES を六価クロム種定量へ利用した研究が報告されるようになってきた<sup>6-16)</sup>。X 線吸収微細構造 XAFS、とくに XANES は元素の化学状態に敏感であり、価数変化に応じた見かけ上の吸収端シフトおよび元素近傍の局所構造に関連した特徴的なスペクトル形状を示すことから化学種の評価に幅広く利用されている。その一方で見かけ上の吸収端位置はたとえ同一価数でもその偏差は大きく<sup>17)</sup>、吸収端シフトのみで平均原子価を算出することの確度は必ずしも高くない。酸素多面体を形成するクロム種は六価では四面体、三価化合物中では八面体を形成していることが一般的である<sup>1, 18)</sup>。四面体配位化合物では *d-p* 混成が形成されることから K 殻 XANES スペクトルでは *1s* 電子から混成軌道中の *p* 成分への電気双極子遷移に基づく鋭いプリエッジピークが観測され、このピーク高さは空 *d* 電子密度と対応するとみなしうる<sup>19, 20)</sup>。ことから、六価クロム種であれば類似したプリエッジピーク強度を示すことが予想される。また正八面体配位ではプリエッジピーク強度は痕跡程度となる。このような特徴を利用し、クロム K 殻 XANES のプリエッジピーク高さを計測することで全クロム中の六価クロム種存在割合の定量が試みられてきた。

X線吸収分光法には一般的にシンクロトロン放射光の強力な X 線を利用して測定されたスペクトルが利用される。その一方で放射光施設供用開始後も実験室系装置の開発<sup>21-25)</sup>、および多様な利用研究も行われている。実験室系装置による低濃度クロム種測定に関しては、スラグに含まれる六価クロム種の定量分析が Shinoda らにより報告されている<sup>9, 10)</sup>。宮内らは土壌およびプラスチック試料中 200-600 ppm のクロム種分析に際し、実験室系装置の最大の課題である X 線光量の不足によるシグナル/ノイズ (S/N) 比の低いスペクトルに対して適切なスムージング処理を行うことにより定量分析が可能であることを報告している<sup>14)</sup>。また宮内らはクロメート被膜中クロムの価数評価を行うとともに、

XPS および吸光光度法を利用して定量した結果の比較検討も行っている<sup>13)</sup>。

上述の通り放射光施設を利用した X 線吸収分光法による六価クロム種定量に関する試みは近年盛んに行われている。しかしながら放射光施設の高性能化を図るため等の要因によりシャットダウンされる期間があり、また今後も従来通り XAFS 測定のマシンタイムが確保可能であるかは未知数である。そこで本研究では放射光施設の稼働状況に影響されない実験室系 XAFS 装置を用いた全クロム中六価クロム種定量分析を目的とした測定条件の検討を行い、身近にある種々のクロム含有製品の評価を行った。



**Fig.1** Photographs of chromium-containing samples analyzed. (a) leather 1, (b) leather 2, (c) leather 3, (d) mineral (fuchsite: green muscovite mica), (e) bracket 1, (f) bracket 2, (g) bracket 3, (h) old wrench and (i) electronic device chassis.

## 2. 実験

クロム含有試料は日本国内で入手した革製品、鉱石（クロム雲母 fuchsite：四国中央市五良津産、マイントピア別子にて購入）、金具類および鋼板を用いた（Fig.1）。Cr K 殻 X 線吸収スペクトルは実験室系 X 線分光分析装置 R-XAS Looper<sup>25)</sup>（リガク）を用い、室温大気下、標準試料では透過法、クロム含有試料は蛍光法にて測定した。分光結晶として Ge(220)、X 線源は W フィラメントおよび W ターゲットを装着して管電圧 11 kV、管電流 50 mA を印加したもの、試料前検出器は Ne ガス封入比例計数管を用いた。透過 X 線および蛍光法での X 線計測にはシンチレーションカウンターを用いた。XANES スペクトルの抽出および規格化は Tanaka らの手法<sup>26,27)</sup>に基づき、Igor Pro 6.3.4.1 により作成したプログラムで行った。XANES スペクトル中に観察されるプリエッジピーク高さの見積もりは Igor Pro を用い、規格化された XANES スペクトル 5980–6030 eV の範囲を平滑化スプライン処理、等間隔 500 ポイントに内挿

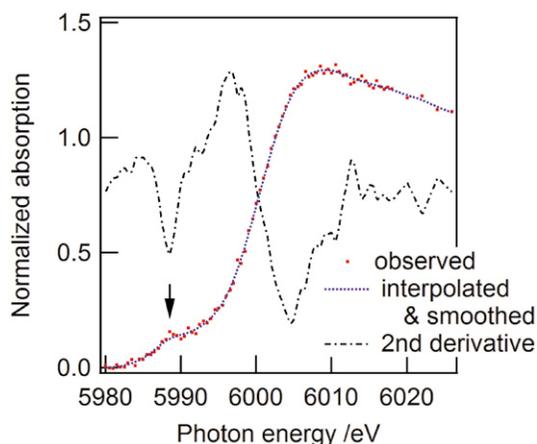


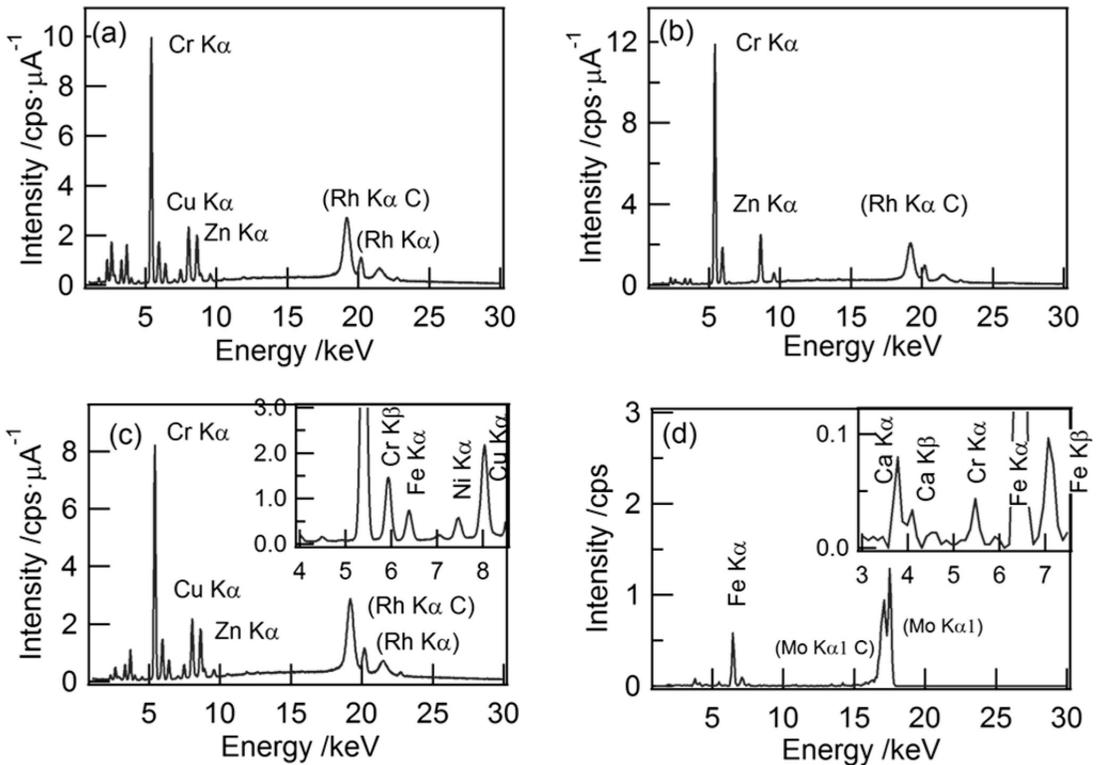
Fig.2 Typical analytical procedure of a pre-edge peak for a Cr K-edge XANES spectrum.

後、二次微分スペクトルの負ピークとなる値を採用することで行った（Fig.2）。Igor Pro に組み込まれている平滑化アルゴリズムを利用する際、その smoothing factor は測定されたスペクトルが鈍らないよう注意しながら 0.005 から 0.2 までの範囲で適宜、異なった値を採用した。蛍光 X 線スペクトルは EDX720（島津）を用いて測定した。本機には Rh ターゲットの X 線管球および Si(Li) 半導体検出器が装着されており、スペクトル測定は管電圧 50 kV、管電流値は検出器の dead time が約 40% となるよう 11–41  $\mu$ A の範囲で自動的に調整された。フィルターは使用していない。金具および鋼板試料はやすりで磨き、めっきをはがした下地のみスペクトルも計測した。鉱石試料の蛍光 X 線スペクトルのみ、X 線分光分析装置 R-XAS Looper、単色化された 17.5 keV の X 線（分光された Mo K $\alpha_1$  線）、Si-PIN 検出器（Amptek X-123）を用いて計測した。

## 3. 結果

### 3.1 蛍光 X 線スペクトル

実際にクロム含有試料であることを確認すること、および試料に含まれる元素組成に関する知見を得て X 線吸収スペクトル測定および定量分析に対する難易度をあらかじめ予測することを目的として蛍光 X 線分光法による評価を行った。Fig.3, 4 に測定に供した試料の蛍光 X 線スペクトルを示す。革製品ではクロム K $\alpha$  線に帰属される発光線が最も強かった（クロムが含まれていない革製ベルトが一検体あったが除外した）。金属試料ではめっき層であると考えられる亜鉛の発光線が著しく強く、最も強いピークと比較して 1–2% の強度の Cr K $\alpha$  線が観察された。これらの試料をやすりで削り、銀白色の下



**Fig.3** XRF spectra of leather and mineral samples. (a) leather 1, (b) leather 2, (c) leather 3, (d) mineral (fuchsite: green muscovite mica). Spectra (a)–(c) and (d) were recorded with EDX720 and R-XAS Looper spectrometer, respectively.

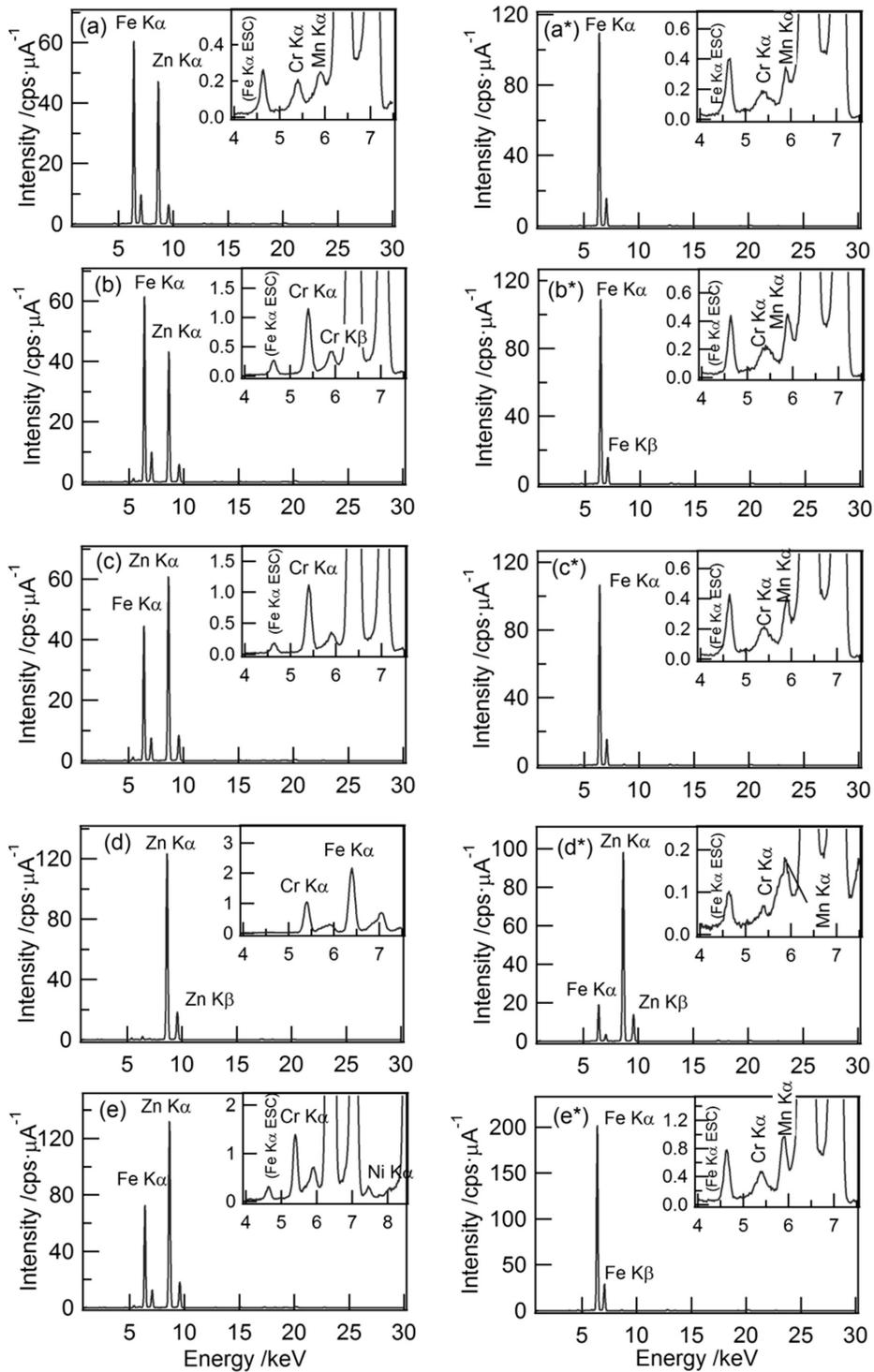
地を測定すると亜鉛およびクロム由来の発光線が減少した。研磨後は、スパナ (Fig.4d) 以外は鉄 Kα 線が主ピークとなり、他元素由来の発光線強度はその 0.5% 以下であった。したがってこれらの試料に含まれるクロム種は表層に偏在し、亜鉛めっき後の後処理としてクロメート処理された鉄鋼素材であることが確認された。今回測定したスパナはめっき層が特に厚かったのではないかと考えている。以上より、今回測定対象とした試料の X 線吸収スペクトル測定について、革製品ではバックグラウンドが低い良質なスペクトルが測定可能であろうこと、金属製品では表層にクロム種が偏在するもののマトリクス成分による X 線の散乱または回折により

バックグラウンドが高くなり、シンチレーション検出器を用いた通常の蛍光法 XAS 計測ではスペクトルの統計精度が低くなるであろうことが予想された。

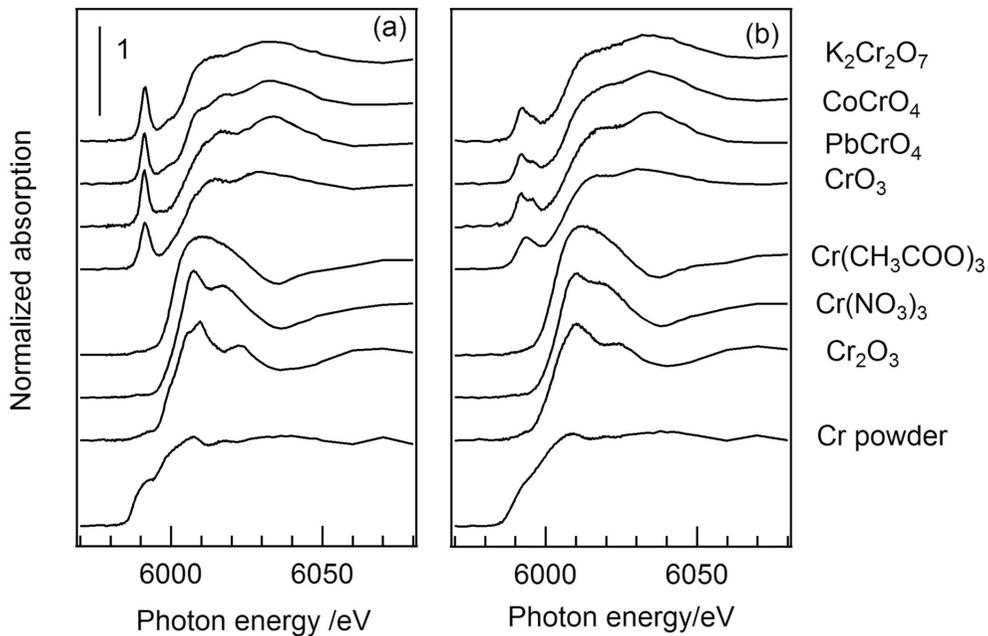
### 3.2 X 線吸収スペクトル

#### 3.2.1 条件検討

実験室系装置の X 線強度はシンクロトロン放射光施設と比較して数桁低いため、ラボ装置ならではの測定、解析条件の選択が必要である<sup>14)</sup>。高分解および高感度を念頭に設定した発散スリット (DS)、受光スリット (RS) 条件にて測定された標準試料の Cr K 殻 XANES スペクトルを Fig.5 に示す。今回測定した四種類



**Fig.4** XRF spectra of chromate conversion coatings (left) and the underlying metals (right: asterisk). (a) bracket 1, (b) bracket 2, (c) bracket 3, (d) old wrench and (e) electronic device chassis.

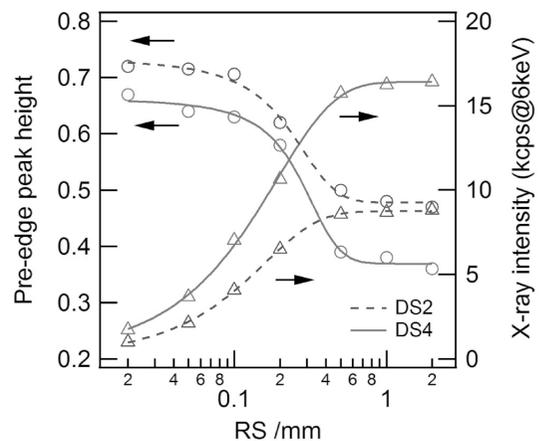


**Fig.5** Cr K-edge XANES spectra of reference chromium samples with different settings. (a) High energy resolution mode: divergence slit (DS) = 2, receiving slit (RS) = 0.05 mm; (b) high sensitivity mode: DS = 4, RS = 0.5 mm.

のクロム六価化合物は  $d^0$  クロムイオンが酸素四面体中に配置した局所構造を形成しており、 $1s$  から  $d-p$  混成軌道中の  $p$  成分への電気双極子遷移に基づく強いプリエッジピークが観察された。RS が広い Fig.5(b) ではスペクトルが鈍り、同一価数の化合物間でのスペクトル形状相違の程度が Fig.5(a) より小さく、価数状態定量分析に適している可能性がある。

四面体配位の  $Cr^{6+}$  を有する  $CrO_3$  の K 殻 XANES スペクトルを異なるスリットにて測定した際のプリエッジピーク高さおよび試料前検出器で計測された X 線強度 ( $I_0$ ) を Fig.6 にまとめた。分解能の目安となるピーク高さは RS 0.1 mm 以上で低下し、0.5 mm 以上でほぼ一定となった。X 線強度は RS を広げるほど増加し、0.5 mm で飽和していた。測定対象とする試料中のクロム濃度は低く、その化学状態分析には入射

X 線強度がなるべく強い方が望ましい。そこでエネルギー分解能は劣るものの入射 X 線強度が飽和する DS 4 mm, RS 0.5 mm を選択し、以降の実験に用いた。



**Fig.6** Slit-width dependencies of preedge peak height of  $K_2Cr_2O_7$  at Cr K-edge and intensity of the incident X-ray.

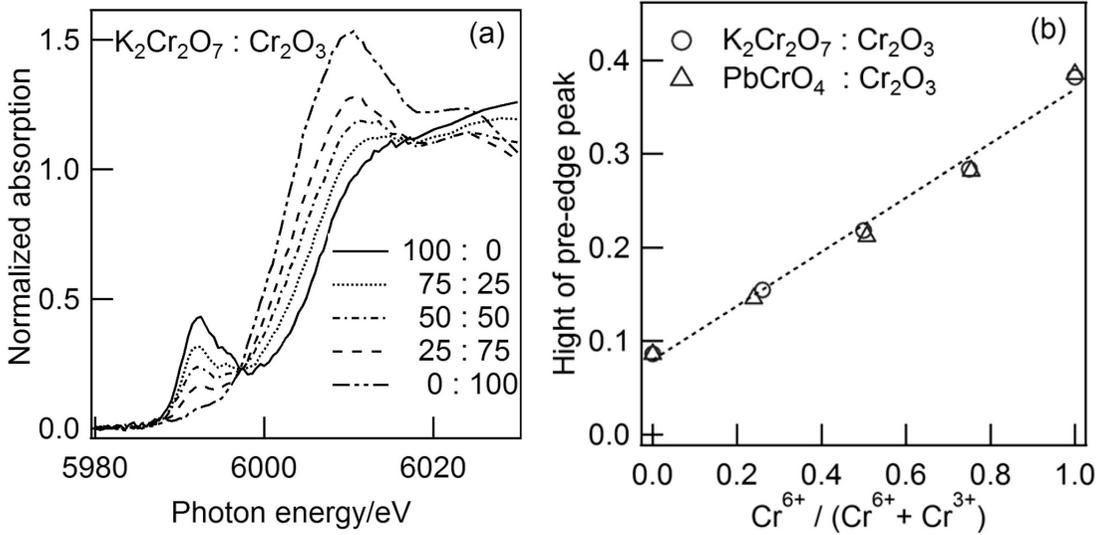


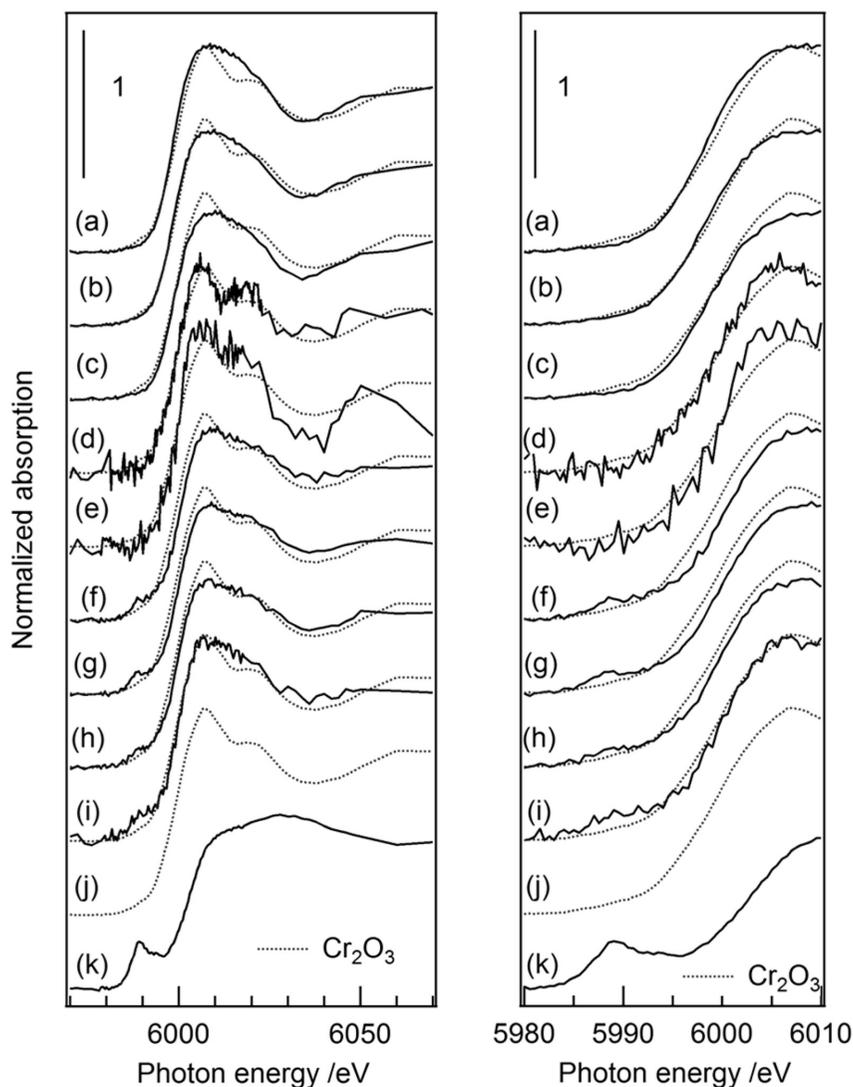
Fig.7 Cr K-edge XANES spectra of reference  $\text{Cr}^{6+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  mixtures with different atomic ratio (a) and height of the preedge peak against fraction of  $\text{Cr}^{6+}$  species. DS = 4 mm, RS = 0.5 mm.

六価クロム種として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、三価クロム種として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を所定のモル比で混合した試料の XANES スペクトル、六価クロム種比率を関数としたプリエッジピーク高さをそれぞれ Fig.7 (a), (b) に示す。Fig.7(b) には  $\text{PbCrO}_4$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混合試料より求めた結果も記した。ここでスリット幅が広い設定で測定された四配位化合物のプリエッジピークには、高エネルギー側に肩が出現している。このスプリットは RS が 0.5 mm 以上の条件で観察された。この原因は、分光結晶 Ge(220) の結晶の曲りが均等でないため、RS を広げることにより入射 X 線のエネルギー分布が分光されるべきエネルギーを中心とした分布にならず、二山の分布になってしまったためではないかと考えられる<sup>28)</sup>。しかしながら二種類の六価クロム化合物を用いて作成した検量線の傾きの差は 1% であり、プリエッジピーク挙動は同一とみなしうることは明らかである。以上、先の報告<sup>13,14)</sup>と同様、スペクトル分解能を犠牲とした高感度モードでも六価

クロム種の定量分析が可能であることが示された。

### 3.2.2 試料測定および解析

クロム含有試料の Cr K 殻 XANES スペクトルを Fig.8 に示す。蛍光 X 線スペクトル測定から予想される通り革製品ではバックグラウンドが低く、実験室系装置でもノイズの少ない良好なスペクトルが測定された(キーホルダー試料 Fig.8c では S/B 比が 4.1 であった)。日常生活に使用されていた本革製品三点はいずれもプリエッジピークは目視不可のレベルであり、六価種は検出不可の含有量であることが確認された。クロムめっきが施されている各種試料でも解析可能な XANES スペクトルが計測されたが、コーナープレートではバックグラウンドが高いためにノイズが多かった (Fig.8e. S/B 比 = 0.13)。これらの試料の中で黄金色の光沢をしていた試料では 5988 eV 付近に痕跡程度の小ピークが観測された。このエネルギー領域は六価ク



**Fig.8** Cr K-edge XANES spectra of chromium-containing samples analyzed. (a) leather 1, (b) leather 2, (c) leather 3, (d) mineral (fuchsite: green muscovite mica), (e) bracket 1, (f) bracket 2, (g) bracket 3, (h) old wrench, (i) electronic device chassis, (j)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and (k)  $\text{CrO}_3$ .

ロム種特有の強いプリエッジピークが出現する近傍であり、六価クロム種の存在が示唆された。クロム雲母試料 (Fig.8d) のスペクトル形状は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と類似していた。

これら試料のプリエッジピーク高さを読み取り、六価クロム種の存在割合を求めた結果

を Table 1 に示す。金色光沢を呈していた金具試料には 10-30% 程度の六価クロム種が含まれており、実験室系装置でも検出可能であることが示された。ただし金色光沢を呈していた電源ボックスシャーシの XANES スペクトル (Fig.8i) では、見かけ上の吸収端位置が  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と近く、

**Table 1** The calculated fraction of hexavalent chromium ratios of leathers, mineral and chromate conversion coatings.

Sample	leather 1	leather 2	leather 3	mineral (fuchsite)	bracket 1
$Cr^{6+}/(Cr^{6+}+Cr^{3+})$	—	—	—	—	—
Sample	bracket 2	bracket 3	old wrench	electronic device chassis	
$Cr^{6+}/(Cr^{6+}+Cr^{3+})$	0.16	0.21	0.13	0.29	

Fig.8f-h より低エネルギー側であったことから六価クロム種の割合を過大評価している可能性がある。バックグラウンド低減を目的としてシンチレーション検出器前に 5 $\mu$ m のバナジウム箔を設置したが、計測される Cr 発光線強度の減少に伴う統計精度低下の寄与が大きくスペクトルの質は向上しなかった。

#### 4. おわりに

以上、実験室系 XAFS 装置にて日用品に含まれるクロム種についてスクリーニング、六価種の定量分析を試みた結果を示した。本研究では蛍光法での XAFS 測定の検出器として標準装備であるシンチレーション検出器を用いた。今回測定した革製品ではバックグラウンドが低いために良好な XAFS スペクトルが計測された。しかし金具試料ではめっき成分である亜鉛や下地鉄由来の強い散乱または回折線のためにバックグラウンドが高く、S/N 比が悪いスペクトルとなった。東北大学多元研篠田らは実験室系 XAFS 装置に半導体検出器を組み合わせることにより、5000 ng の  $Cr^{6+}$  種の検出が可能であることを 2014 年度の XAFS 討論会にて報告している<sup>29)</sup>。近年は高性能化された Si-PIN, SDD など半導体検出器が比較的手軽に利用されるようになりつつある。実験室系 XAFS 装置による六価クロム種の定量分析では、クロム発光線のみ選別可能な検出器を利用することにより高感度、高精

度化が期待される。本研究では高感度測定を行うためにスリット幅を広げ、分解能を犠牲にした条件で測定を行った。しかしながら Fig.5 で明らかな通り、分解能が低くなると吸収端近傍の微細な構造は鈍り、異なる化学種のスペクトル形状の相違は低減された。このことは未知試料の分析を行う場合、低分解能設定で測定するほうが計測時間の短縮のみならず価数分布定量分析の確度向上等の利点を有する可能性を示している。

#### 謝 辞

蛍光 X 線スペクトルを丁寧に測定および解析いただいた株式会社島津テクノリサーチ試験解析事業部中尾隆美様に深く感謝します。株式会社リガク田口武慶様には実験室系装置による XAFS 計測および検出器についてご助言いただいた。実験室系 XAFS 装置は 2009 年度文部科学省補正予算により導入された。導入にご尽力いただいた徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部今井昭二教授に感謝します。丁寧にご閲読いただき、貴重なコメントをいただいた査読者に感謝します。

#### 参考文献

- 1) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: "Advanced Inorganic Chemistry, 6th

- Edition”, pp.736-756, (1999), (Wiley).
- 2) 日本分析化学会編：クロム，“分析化学便覧”，改訂五版，pp.226-229，(2001)，(丸善).
  - 3) 中西準子，小野恭子：“六価クロム（詳細リスク評価書シリーズ 21）”，(2008)，(丸善).
  - 4) 環境省環境保健部環境リスク評価室編：3 価クロム化合物，“化学物質の環境リスク評価”，第 8 巻，pp.1-II-(II)-[2], (2010).
  - 5) 環境省環境保健部環境リスク評価室編：6 価クロム化合物，“化学物質の環境リスク評価”，第 10 巻，pp.1-II-(III)-[2], (2012).
  - 6) M. L. Peterson, G. E. Brown, G. A. Parks, C. L. Stein: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3399-3412 (1997).
  - 7) M. D. Szulczewski, P. A. Helmke, W. F. Bleam: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2954-2959 (1997).
  - 8) R. E. Shaffer, J. O. Cross, S. L. Rose-Pehrsson, W. T. Elam: *Anal. Chim. Acta*, **442**, 295-304 (2001).
  - 9) 篠田弘造，田口武慶，鈴木 茂：東北大多元研素材研彙報，**63**, 77-85 (2007).
  - 10) K. Shinoda, H. Hatakeda, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, S. Suzuki: *ISIJ Int.*, **48**, 1404-1408 (2008).
  - 11) P. Suksabye, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, S. Chayabutra: *J. Hazard. Mater.*, **141**, 637-644 (2007).
  - 12) M. Takaoka, T. Yamamoto, S. Fujiwara, K. Oshita, N. Takeda, T. Tanaka, T. Uruga: *Water Sci. Technol.*, **57**, 411-417 (2008).
  - 13) 宮内宏哉，山本 孝，北垣 寛，中村知彦，中西貞博，河合 潤：鉄と鋼，**95**, 864-869 (2009).
  - 14) 宮内宏哉，中西貞博，山本 孝，河合 潤：分析化学，**58**, 321-325 (2009).
  - 15) J. Chen, F. Jiao, L. Zhang, H. Yao, Y. Ninomiya: *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3567-3573 (2012).
  - 16) M. Oki, S. Morimoto, M. Muramatsu, M. Yoshiki, M. Takenaka: *Appl. Spectrosc.*, **68**, 406-412 (2014).
  - 17) 山本 孝，行本 晃：分析化学，**62**, 555-563 (2013).
  - 18) A. F. Wells: “Structural Inorganic Chemistry”，5th edition, (1984), (Oxford Univ. Press).
  - 19) 山本 孝：X 線分析の進歩，**38**, 45-65 (2007).
  - 20) T. Yamamoto: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572-584 (2008).
  - 21) K. Nishihagi, A. Kawabata, K. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 258-260 (1993).
  - 22) K. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 261-263 (1993).
  - 23) A. T. Shuvaev, B. Y. Helmer, T. A. Lyubeznova, V. A. Shuvaeva: *J. Synchrot. Radiat.*, **6**, 158-160 (1999).
  - 24) T. Taguchi, Q. F. Xiao, J. Harada: *J. Synchrot. Radiat.*, **6**, 170-171 (1999).
  - 25) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda: *J. Synchrot. Radiat.*, **8**, 363-365 (2001).
  - 26) T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 2987-2999 (1988).
  - 27) 吉田郷弘，田中庸裕：X 線分析の進歩，**19**, 97-108 (1988).
  - 28) 田口武慶：私信.
  - 29) 篠田弘造：第 17 回 XAFS 討論会，2P-17 (2014).