

技 術 資 料

鉄鋼化学分析の最近の動向*

若 松 茂 雄**

Recent Development of Chemical Analysis of Iron and Steel.

Shigeo WAKAMATSU

I. 緒 言

最近の数年間において、鉄鋼分析は直読式の発光分光分析機、蛍光X線分析機など、物理的な手法を用いる分析機器の発達により、その様相がいちじるしく変化した。すなわち、いわゆる Push button system による分析作業の単純化、迅速化が達成され、作業者の熟練にたよる旧来の化学的な手法による湿式分析が、次第に工場の現場分析室から姿を消しつつある状況である。

しかしながら、これらの分析機器はその分析値の基準を化学分析の値におくので、表面的には化学分析の用いられる範囲がせばめられ、重要性が減少したような印象を受けるが、実際は化学分析の重要性にはいささかも変化がないばかりでなく、物理的な手法を用いる分析機器が進歩し、精度が向上すればするほど、その基準となる化学分析も精度の向上が要求され、精密化が必要となるのである。

したがって、化学分析の分野では、その時代的な要請ともいえる。精密化の方向に向つて研究、開発が活発に行なわれ、EDTA* などのキレート試薬、それに伴う金属指示薬の開発、溶媒抽出法、放射能分析、イオン交換樹脂法などの新しい試薬、手法の利用、あるいは分光光度計、pH メーター、自動滴定装置、その他の測定装置の進歩などにより、急速に発展しつつある。そして古典的な分析方法は日に日に新しい手法を用いる簡易なしかも精度のよい方法と置き換えられている。

その変化の速度は他の技術の分野におけると同様、最近は特に迅速であるが、化学分析の分野では、新しい技術の導入にさいして、機器の更新、新設をするにも多額の費用を必要としない場合が多く、特許などの障害も少ないから、しごく簡単容易に受け入れることができ、他の分野におけるよりもいつそうその速度は大であるとい

える。

このため、一方では専門の技術者でも、その進歩の速度に追隨してゆくのは、なかなか困難であつて、相当の努力を必要とするのである。まして専門外の人びとは最近の化学分析の状況をほとんど知らない、といつて過言ではないと思う。

よつて、以下最近の鉄鋼化学分析の状況を報告して各位の参考に供する。

なお、便宜上記述は JIS の鉄鋼化分析方法*** に分析方法が規定されていて、日常分析される機会の多い 22 成分とし、成分の記述の順序も JIS の順序に準ずる。

II. 炭 素

鉄鋼中の常量の C 定量方法としては、依然として燃焼容量法が工場分析室の主流を占めている。この方法は試料を O₂ 気流中で加熱、燃焼させ C を CO₂ とし、これを KOH 溶液に吸収させ、CO₂ 吸収前後の容積の差より C 量を求めるもので、Wirtz¹⁾ により迅速分析法として発表され、本邦には 1926 年 蒔田²⁾ によつて紹介された。以来迅速法として工場分析室に広く用いられてきたが、1954 年 JIS³⁾ に規格法として採用されて以来、一層多く利用されるようになった。

しかし、試料を燃焼容量法同様に処理し CO₂ を発生させ、これをソーダ石灰、ソーダ石綿**** などに吸収させ、そ増量から C 量を求める重量法が、燃焼容量法よりも精度がすぐれていると一般には考えられ、一部の工場ではまだ重量法を採用しているところもある。

* 昭和38年12月17日受付

** 東都製鋼株式会社技術部

*** 日本工業規格 (JIS) の鉄鋼化学分析方法は1963年度において、形式内容とも大巾に改訂され、新しい方法が多く採用されている。

**** 最近はこれらに代り固体 NaOH の使用が推奨されている。

* ethlendiamine tetraacetic acid

重量法、容量法とも、試料の燃焼に従来の炭化ケイ素系の発熱体を使用した横置管状炉に代り、高周波加熱炉が多く使用されるようになった。これは従来のものより燃焼が迅速であり、経済性もすぐれているが、高C試料では一般に低値を得る傾向がある。この原因はこの種の炉の性質として燃焼部分のみ局部的に 1800°C 以上の高温となり CO の発生率が多くなるためと考えられている。このため最近では CO を酸化するための装置を付属させたものも市販されている。

新しい方法としては電気伝導度法とクーロン滴定法が普及しつつあり、これらがやがて C 分析の主流になるものと思われる。

電気伝導度法⁴⁾は鉄鋼試料を容量法その他と同様に処理し、CO₂ を発生させ、この CO₂ を希薄なアルカリ溶液に吸収させ、アルカリ溶液の CO₂ 吸収前後の電気伝導度の変化から C 量を求めるもので、決して新しい方法とはいえないが、その後種々改良され、最近市販されている装置は、電気伝導度の変化量をホイートストンブリッジまたはこれに準ずるものを用い、自動的に記録するようにし、その他各部分も自動化し、高Cから微量Cまで、迅速に、しかも精度よく定量できる便利なものである。これについて輸入品⁵⁾および国産品⁶⁾⁷⁾による C 定量実験結果の報告がある。

クーロン滴定法は試料の燃焼によつて生じた CO₂ を、あらかじめ電解によつて生成させた一定量の Ba(OH)₂ を含む BaCl₂ 溶液中に導き BaCO₃ を沈殿させ、これによつて消費された Ba(OH)₂ を当量だけ電解によつて補充し、このとき要した電気量から C 量を求める方法である。これも原理は新しくはないが、最近の C 専用の装置は自動化され便利になつている。主として微量の C の定量に使用されるが、最近のものには多量の C の定量のできるものがある。輸入品による C 定量実験の報告^{8)~10)}がいくつかある。

微量の C の定量は従来の重量法および容量法では精度が不十分で問題になつてきた。そのため、微量 C の定量法について種々検討されていた。その結果、中和滴定法と凝縮気化法が JIS¹¹⁾に規格法として採用された。

中和滴定法¹²⁾も凝縮気化法¹³⁾も古くから行なわれていたが、その後種々改良され^{14)~16)}、現在の JIS 法となつた。

最近黒鉛鋼が生産されるようになり、鋼中の黒鉛の定量が要求されるにいたり、それに伴つて従来の鉄鉄中の黒鉛定量法が再検討された¹⁷⁾。これによると、従来の削り屑試料を HNO₃ と HF で分解し、黒鉛を分離する方法では、試料片から黒鉛の一部が脱落し、結果を不正確

にするおそれがあり、ブロック試料を用いるほうがよいということである。今回改定された JIS¹¹⁾では、この検討結果にもとづいて操作の一部が改められた。

吸光光度法も一部で試みられている。これには鋼試料を陽極として電解したとき得られる炭化物をピクリン酸ナトリウムの希アルカリ溶液と加熱して生ずる赤褐色化合物を測定する方法¹⁸⁾、鋼試料を燃焼し発生する CO₂ をアルカリ溶液に吸収させ、過剰のアルカリをアリザリン S で呈色させる方法¹⁹⁾²⁰⁾、鋼試料を HNO₃ で分解したとき生ずる赤褐色化合物の呈色を比色する古い比色法を改良した方法²¹⁾などがある。

III. ケ イ 素

鉄鋼中の Si の定量には多量の場合は重量法、微量の場合は吸光光度法が一般に用いられている。

重量法は旧来の操作とほとんど差異はないが、最近では SiO₂·nH₂O の脱水に従来の HCl あるいは H₂SO₄ の代りに、HClO₄ が多く使用されている。

HCl あるいは H₂SO₄ を使用すると 1 回の蒸発、乾固では完全に Si を不溶性として分離できないから、河過洗浄後河液を再乾固して、河液中の Si を回収する必要がある²²⁾に反し、HClO₄ ではそのような不便がなく、1 回の乾固で十分である。

重量法には上記の乾固法のほか、H₄SiO₄·12MoO₃ に有機塩基を加えて生ずる沈殿を乾燥、または強熱する方法がある。加える有機塩基にはオキシシン²³⁾、5,6-ベンゾキナルジン²⁴⁾、8-ヒドロキシキナルジン²⁴⁾、キノリン²⁵⁾などが用いられている。これらは鉄鋼分析にはあまり利用されていないが、従来スラッグ、耐火物などの SiO₂ の定量に迅速法として用いられていた、強酸性溶液からゼラチンで SiO₂ の沈殿を生成させる。いわゆるゼラチン法は鉄鋼分析にも応用されている²⁶⁾。また、乾固法では多量の B の共存する場合、B の影響によつて高値を得るおそれがあるが、これに対してゼラチンとグリセリンを併用して、B の影響を防止する方法が提案²⁷⁾されている。

容量法では可溶性 Si を含む酸性溶液に KCl と HF を加えて K₂SiF₆ を沈殿させ、これを河別したのち NaOH 標準液で滴定する方法²⁸⁾が迅速法²⁹⁾として、あるいは合金鉄では規格法³⁰⁾として採用され広く利用されている。

吸光光度法には、H₄SiO₄·12MoO₃ の黄色を測定する方法、および H₄SiO₄·12MoO₃ を適当な還元剤で還元し、生成する青色を測定するモリブデンブルー法³¹⁾とがある。鉄鋼分析には前者も利用³²⁾されているが、感度が鈍いので一般的とはなっていない。主として後者が用い

られている。

モリブデンブルー法では還元剤として Na_2SO_3 , SnCl_2 , FeSO_4 , ピドロキシルアミン, ベンチジン, ハイドロキノンなど種々のものが用いられる。このうち鉄鋼分析には $\text{SnCl}_2^{29)}$ と $\text{FeSO}_4^{30)}$ が主として利用されているが、後者のほうが呈色の安定性が大きすぎている。

そのほか、Si を H_2SiF_6 として蒸留分離後、モリブデンブルー法により定量する方法³³⁾、酸可溶性 Si と酸不溶性 Si の分別定量に関する報告³⁴⁾などがある。

IV. マ ン ガ ン

鉄鋼中の Mn は主として容量法および吸光光度法で定量される。

容量法では、Mn を NaBiO_3 で酸化して MnO_4^- とし、これを Fe^{2+} 塩標準液と KMnO_4 標準液で滴定する NaBiO_3 法が古くから標準法として認められ、現在も JIS³⁵⁾ に規格法として採用されている。これに対して、 AgNO_3 を触媒として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Mn を MnO_4^- に酸化し、 NaAsO_2 標準液で滴定する $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法は、 MnO_4^- と AsO_2^- の反応が反応式通り進行しないこと、精度的にも劣ることなどにより、炉前分析程度にしか使用されていなかった。しかし、その後種々改良され、現在では NaBiO_3 法に比し遜色のない結果が得られるようになり、JIS³⁵⁾ にも NaBiO_3 法とともに視格法として採用されている。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法において NaAsO_2 標準液の代りに NaAsO_2 - NaNO_2 混合標準液³⁶⁾³⁷⁾、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準液³⁷⁾などで滴定する方法もあるが、特に利点はない。

容量法では、そのほか古くから知られている Volhard 法³⁸⁾がまだ Ferro Mn など高 Mn 試料中の Mn の定量に一部で利用されている。さらに Fe-Mn を対象としたものでは、 HNO_3 酸性溶液において、Mn を KClO_3 で MnO_2 とし沈殿させ、濾過後 Fe^{2+} 塩標準液と KMnO_4 標準液で滴定する方法³⁷⁾ 試料を HClO_4 で分解したあと H_3PO_4 を加えて強熱し、Mn を Mn^{3+} に酸化し同じく Fe^{2+} 標準液と KMnO_4 標準液で滴定する方法³⁷⁾、また新しい方法としては、希薄な HClO_4 酸性溶液において $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Mn を MnO_2 に酸化し、煮沸して過剰の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を分解したのち、直ちに Fe^{2+} 塩標準液と KMnO_4 標準液で滴定する方法³⁹⁾、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} その他を TEA* および KCN で隠蔽し、これらの成分共存のまま TPC** を指示薬として EDTA 標準

液で滴定する方法⁴⁰⁾⁴¹⁾などがある。

これらのうち、後2者はいずれも濾過、洗浄など複雑な操作を必要とせず簡易迅速であり、しかも精度もすぐれているので、次第に一般に用いられつつある。

電氣的に終点を判定する方法では、 MnO_4^- を VO_2 標準液で滴定するクーロン滴定法⁴²⁾ Mn^{2+} を KMnO_4 標準液で滴定する電位差滴定法⁴³⁾などが試みられている。

吸光光度法には MnO_4^- の赤紫色を利用する方法、 Mn^{3+} の呈色を測定する方法⁴⁴⁾、 MnO_2 の沈殿を TeO_3^{2-} のアルカリ溶液に溶解して吸光光度法定量する方法⁴⁵⁾、DDC* を用いる微量 Mn の定量法⁴⁶⁾などがあるが、一般には MnO_4^- 法が最も広く用いられている。

MnO_4^- 法では、容量法同様 AgNO_3 を触媒として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Mn を酸化する方法³⁵⁾ と HNO_3 と H_3PO_4 の存在において Mn を KIO_4 で酸化する方法⁴⁷⁾ がもつぱら利用されている。その他 CuSO_4 を触媒として NaClO で酸化する方法⁴⁸⁾、 KBrO_3 で酸化する方法⁴⁹⁾など報告されているが、ほとんど用いられていない。

ポーラログラム法では pH 2.5~3.4 で $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ を支持塩としてポーラログラムをとる方法⁵⁰⁾が報告されている程度で、あまり試みられていない。

V. リ ン

鉄鋼中の少量の P の定量には主として容量法および吸光光度法が、Ferro P のように多量の P の定量には重量法および容量法が用いられている。

容量法による鉄鋼中の P の定量には、試料を HNO_3 で分解し、 KMnO_4 で P を酸化したのち、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液を加え $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を沈殿させ、これを濾過後 NaOH 標準液で溶解し、過剰の NaOH を HNO_3 標準液で滴定する古典的な中和滴定法が依然工場分析の主流を占めている。これはこの方法が精度的にすぐれているというよりも、従来吸光光度法その他の方法に信頼しうる方法が少なかったためである。しかし、最近は何種々新しい方法が発表され、操作が簡易で精度のよい方法もでてきたので、次第に新しい方法を採用する工場が多くなつてきている。

中和滴定法では $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ の沈殿生成時の条件、すなわち、 HNO_3 および NH_4NO_3 の濃度、温度などによつて沈殿の組成が変化する点に問題があり、今回の JIS⁵¹⁾ の改定にさいし種々検討された結果、従来 60°C の溶液から沈殿を生成させ 60°C で 30~60min 間

* triethanolamine

** thymolphthalein complexone

* diethyldithio carbamic acid

静置するよう規定されていたのを、50°C で沈殿を生成させ、室温で 30~60min 間静置するように改められた。これにより相当の精度の向上が期待される。

P の容量法による定量方法には、そのほか種々あるが鉄鋼中の少量の P の定量に適した方法はない。

Ferro P 中の P を容量法で定量する場合は、従来迅速法として、試料を HNO_3 と H_2SO_4 で分解したのち、中和滴定法による方法⁵²⁾が行なわれている。元来中和滴定法は多量の P の定量には不相当であるから、この方法は精度的に不十分である。これに対し、最近 EDTA 滴定法が提案された⁵³⁾。これは試料を Na_2O_2 で溶融分解したのち、温水で抽出、濾過して Fe その他の沈殿を濾別、濾液に HCl を加え酸性とし、これに酒石酸、 NH_4OH 、KCN 溶液および Mg 標準液を加えて、 NH_4OH アルカリ性溶液とし振りませ、 MgNH_4PO_4 を沈殿させ、沈殿共存のまま過剰の Mg を、EBT* を指示薬として EDTA 標準液で滴定する方法で、操作も簡易であり、精度も従来の方法よりすぐれている。なお、EDTA 滴定法には MgNH_4PO_4 中の Mg を EDTA 標準液で滴定する方法⁵⁴⁾もある。

重量法では、中和滴定法同様 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を沈殿させ、Fe その他から P を分離したのち、沈殿をクエン酸を含む NH_4OH で溶解し、さらに MgO 混液で MgNH_4PO_4 を沈殿させ、これを強熱して $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する方法が標準的なものと考えられ、Ferro P 中 P の分析法として JIS⁵⁵⁾にも規定されている。

そのほか、上記と同様に $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ として P を分離したのち、沈殿中の Mo を PbMoO_4 として沈殿させ、間接的に P 量を求める重量法⁵⁶⁾もある。

しかし、これらは前記 EDTA 滴定法が普及するにつれ、次第に用いられなくなるものと思われる。

吸光光度法には $\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ を有機溶媒で抽出して測定する方法、 $\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ を還元剤で還元しモリブデンブルーとして測定する方法、リンバナドモリブデン酸の黄色を測定する方法などがある。しかし、これらのうちに決定的ともいえる良法がないのでそれぞれの改良に関する研究が盛んに行なわれ、種々な方法が提案されている。

現在鉄鋼分析にはモリブデンブルー法が広く採用されている。この方法では還元剤として、 SnCl_2 、硫酸ヒドラジン、ベンチジン、ヒドロキノン、アスコルビン酸などが用いられる。 SnCl_2 を使用するときにはアセトン⁵⁸⁾または NaF ⁵⁹⁾⁶⁰⁾を加えて過剰の MoO_3 の還元を防

止する。従来 JIS⁵¹⁾には $\text{SnCl}_2\text{-NaF}$ 法が採用されていたが、1963年度版ではこれに代り硫酸ヒドラジン法⁶¹⁾が採用された。後者のほうが呈色の安定性が大きであるとの理由による。

抽出法では $\text{PO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ を酢酸ブチル⁶²⁾、イソブタノールとクロロホルムの混合溶媒⁶³⁾、酢酸エチルと酢酸ブチルの混合溶媒⁶⁴⁾などで抽出し、そのまま黄色を測定するか、適当な還元剤で還元しモリブデンブルーとして測定する。これらの方法はまだ一般的となっていないが、妨害成分を除去できるので、高合金鋼などには適している。将来性のある方法といえる。

リンバナドモリブデン酸法⁶⁵⁾はモリブデンブルー法に比して呈色感度は鈍いけれど、安定性が大きで、妨害成分も少ないので、まだ一部で利用されている。これに関する最近の研究には呈色時の温度の影響についての検討⁶⁶⁾ MIBK* による抽出法⁶⁷⁾などがなる。

VI. 硫 黄

鉄鋼中の S の定量には古くは発生法⁶⁸⁾が規格法として採用され広く利用されていたが、近年は燃焼容量法の普及により、ほとんど用いられなくなつた。しかし、燃焼容量法も後述するように種々問題があり完全とはいえないので、極く最近ふたたび見なおされつつある。最近の方法は試料を王水その他酸化性の酸で分解し、S を H_2SO_4 としたのち、 SnCl_2 と金属 Al ⁶⁹⁾、 H_3PO_2 と HI ⁷⁰⁾、 SnCl_2 と H_3PO_4 ⁷¹⁾、 Cr^{3+} 塩溶液⁷²⁾などで H_2SO_4 を H_2S に還元し、従来の発生法同様 I_2 滴定によるか、吸光光度法によつて定量するのが普通である。

この場合の吸光光度法には発生した H_2S で還元された Mo と CNS^- の反応による呈色を利用するもの⁷³⁾、Bi、Pb、As などの硫化コロイドによるもの⁷⁴⁾、パラアミノジメチルアニリンと FeCl_3 でメチレンブルーを呈色させるもの⁷⁵⁾などがある。

これらの方法は操作も繁雑であり時間もながかかるが、すべての鋼種に適用でき精度もよい利点がある。

燃焼容量法は周知のように、試料を O_2 気流中で加熱燃焼させ、S を SO_2 として分離し、これを H_2O_2 に吸収し NaOH 標準液で滴定するか、あるいは適当な吸収液に吸収させたのち I_2 滴定によるものである。本邦では前者が多く利用されているが、外国では主として後者が用いられている。

この方法は簡易、迅速で、ほとんどすべての工場で利用しているが、この方法の発足以来の懸案である重量法

* eriochrome black T

* methyl iso-butyl ketone

に比して低値を得るという問題は依然として解決されていない。

この点に関して従来から種々検討されているが、最近ラジオアイソトープを用いた研究の結果から、試料中から S が完全に SO_2 (一部 SO_3 も発生する) として分離できない、発生した SO_3 が燃焼管壁その他の低温部に付着する。 SO_2 あるいは SO_3 が完全に吸収液に吸収されず、一部逃散するなどの原因によるものであることが確かめられた⁷⁶⁾⁷⁷⁾。これらの対策については引き続き各所で研究されている。今回改定された JIS⁷⁸⁾ では鉄鋼協会の鉄鋼技術共同研究会、鉄鋼分析部会で検討された結果にもとづき、燃焼温度を 1450°C 、 O_2 流速を 1500 ml/min とし、 NaOH 標準液の力価の検定を S 量既知の標準試料を用いる。などの条件をきめた。これにより従来よりもかなり精度が向上するものと考えられる。

燃焼容量法に用いる加燃炉には C の場合と同様、高周波炉も用いられている。しかし、これも上記と同様の問題があり⁷⁶⁾⁷⁹⁾。特に利点は認められない。そのほか電気伝導度法⁸⁰⁾、クーロン滴定法⁸¹⁾も試みられているが、C の場合よりも普及するまでに時間を要すると思われる。

重量法は主として燃焼容量法で定量困難な試料に対して利用され、また、標準法として炭素鋼その他単純な試料にも一部で用いられている。ただ、従来の JIS 法⁸²⁾ では BaSO_4 の沈殿を沝過、洗浄するさい S の一部が沝液に逃げ低値を得るおそれのあることから、改定された JIS 法⁷⁶⁾ では沝液中の S を回収する操作を加えることになった。重量法に関しては最近あまり研究されていない。

吸光光度法では前記のほか、燃焼法により発生した SO_2 によるフクシンの脱色を利用する方法⁸³⁾、Ba 塩に対する SO_3^{2-} と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の代替性を利用する方法⁸⁴⁾、 SO_2 で $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を還元し、過剰の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ をジフェニルカルバジドで呈色させる方法⁸⁵⁾、などがある。いずれも迅速性が大であるから、迅速法としては好適である。そのほか、特殊な方法として、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の近紫外部吸収を利用した方法⁸⁶⁾が報告されている。

VII. ニ ッ ケ ル

重量法ではオキシム法、アントラニル酸法、電解法などがあるが、鉄鋼分析ではジメチルグリオキシム法⁸⁷⁾がもっぱら用いられている。これは酒石酸あるいはクエン酸を含む NH_4OH 性溶液から、Ni を Ni-ジメチルグリオキシムとして沈殿させ、沝過、洗浄後、沈殿を $110\sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥させ秤量するもので、ジメチルグリオキシムは有機試薬使用の先駆的存在として有名であるが、Ni

に関する限り現在もこれに代るものがなく、広く使用されている。

容量法では古くから KCN 滴定法⁸⁸⁾が知られ、最近では EDTA 滴定法も用いられるようになった。

KCN 滴定法には迅速法として Fe その他共存のまま滴定を行なう方法⁸⁹⁾と重量法同様ジメチルグリオキシムで Ni を Fe その他から分離したのち滴定する方法⁹⁰⁾とがある。いずれも AgI を指示薬として KCN 標準液で滴定するが、後者の場合、指示薬としてムレキサイド⁹¹⁾も使用され、このほうが終点判別が容易である。なお、前者の方法は迅速であるが、Cu、Co などと同時に滴定され、この値を補正しなくてはならない不便があり、滴定終点の判別にも熟練を要するので、最近はあまり利用されていないようである。

EDTA 滴定法では普通ジメチルグリオキシムで Ni を Fe その他から分離したのち、ムレキサイド⁹²⁾、または PAN* を指示薬として EDTA 標準液で直接滴定するか、EDTA 標準液の過剰を加えたのち、EBT を指示薬として Mg 標準液で逆滴定する。

Ferro Ni のように多量の Ni を含む場合は、試料を HClO_4 で分解後、Fe 他を TEA で隠蔽し、Fe 共存のまま TPC を指示薬として EDTA 標準液で滴定する簡易な方法⁹³⁾⁹⁴⁾がしだいに普及しつつある。

その他、EDTA 滴定法に関しては数多くの報告があるが、pH $3.5\sim 3.8$ の溶液において Fe を NH_4F で、Cu を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ でそれぞれ隠蔽し、PAN を指示薬として EDTA 標準液で滴定する方法⁹⁵⁾、高合金鋼中の Ni を EBT を指示薬として Mn 標準液で逆滴定する方法⁹⁶⁾などが注目される。

電流滴定、電位差滴定など電気的な方法も試みられているが一般的とはなっていない。

吸光光度法では鉄鋼の場合、 I_2 、 Br_2 などの酸化剤共存の NH_4OH 性溶液にジメチルグリオキシムを加え、Ni-ジメチルグリオキシムの可溶性錯塩を生成させ、その呈色を利用する方法が最も多く用いられている。このさい Fe 他を分離したのち行なう方法とクエン酸で隠蔽し Fe その他共存のまま行なう方法⁹⁷⁾⁹⁸⁾とがあり、JIS⁹⁰⁾ では両者とも採用している。

また、Ni-ジメチルグリオキシム錯塩をクロロホルムで抽出し、 $370\sim 380\text{ m}\mu$ で吸光度を測定する方法⁹⁹⁾もある。その他、ジメチルグリオキシム以外の試薬を用いる吸光光度法も数多く提案されている。主なものには、ムレキサイド¹⁰⁰⁾ルベアン酸¹⁰¹⁾、メチルカプト酢酸¹⁰²⁾な

* 1-pyridyl azo-2-naphthol

どにより Ni を呈色させる方法、抽出法では Ni-オキシン塩をベンゼンで抽出する方法¹⁰³⁾、Ni-キサントゲン酸錯塩を CCl₄ で抽出する方法¹⁰⁴⁾などがある。

鉄鋼中の Ni の定量にはポーラログラム法も利用されている。これにも種々提案があるが、ピリジン・HCl 溶液を支持液とし -0.6~ -0.9V 間のポーラログラムをとる方法⁸⁹⁾が一般に用いられている。

VIII. クロム

鉄鋼中の Cr の定量には重量法は使用されず、主として容量法および吸光光度法が利用される。

容量法では、試料分解後 Cr を適当な酸化剤で酸化したのち、Fe²⁺ 塩標準液と KMnO₄ 標準液で滴定するのが普通である。このさいの酸化剤としては KMnO₄、(NH₄)₂S₂O₈、KBrO₃、HClO₄ などが多く用いられる。

これらのうち、KMnO₄ 酸化法¹⁰⁵⁾は古くから本邦では標準法とみなされている。しかし、MnO₄ で Cr を酸化したあと過剰の MnO₄⁻ を煮沸して分解し、MnO₂ を沈殿させ、これを濾過して分離する必要があるから、時間を要するばかりでなく、精度的にも必ずしも満足しえないものがある。(NH₄)₂S₂O₈ 酸化法¹⁰⁵⁾は PHILIP¹⁰⁶⁾ の提案した方法で、これも古くから用いられている。これは Mn の場合と同様 AgNO₃ を触媒として (NH₄)₂S₂O₈ で酸化するが、Mn も同時に酸化されるので HCl で MnO₄⁻ を還元する。このさい Cr₂O₇²⁻ の一部も還元される欠点がある。KBrO₃ 法¹⁰⁷⁾¹⁰⁸⁾は KBrO₃ で Cr を酸化したのち、過剰の BrO₃⁻ を HCl で分解する。しかし、この場合は HCl によつて Cr₂O₇²⁻ は還元されない。この方法は高 Cr 鋼に適する。HClO₄ 酸化法は HClO₄ 白煙処理をして Cr を酸化したのち、ただちに滴定するもので、最も簡易、迅速な方法である。ただ、従来この方法では白煙処理の条件により Cr の一部が揮散する欠点が指摘されていた。しかし、その後、加熱温度を 250°C 以下とすることにより、Cr の揮散のおそれのないことがわかつて¹⁰⁹⁾から、いちじるしく信頼性が大きくなり JIS¹⁰⁵⁾ に規格法として採用されるにいたつた。なお、HClO₄ による Cr 酸化のさい H₃PO₄ を共存させることにより、一層 Cr の揮散を防止できることから¹¹⁰⁾¹¹¹⁾、最近では H₃PO₄ を添加することも行なわれている¹⁰⁵⁾。ただし、この場合 Mn も Mn³⁺ に酸化されるから滴定前 Na₃N などで Mn を還元しておくことが必要である。

以上の方法はいずれも若干の欠点を持っているので、種々改良法が提案されている。KMnO₄ 酸化法に対しては、H₃PO₄ 存在のもとで酸化して、過剰の MnO₄⁻

あるいは MnO₂ を HCl で分解する方法¹⁰⁸⁾、AgNO₃ 存在のもとで酸化して、過剰の MnO₄⁻ を NaCl で分解する方法¹⁰⁸⁾、過剰の MnO₄⁻ を Na₃N で還元する方法¹¹²⁾。(NH₄)₂S₂O₈ 法に対しては、Cr を K₂S₂O₈ で酸化したのち、リンバナドタンゲステンを指示薬として Fe²⁺ 標準液で滴定する方法¹¹³⁾、HClO₄ 法に対しては、HgO 存在のもとで HClO₄ で Cr を酸化する方法¹¹⁴⁾ などである。

吸光光度法ではジフェニルカルバジド法¹¹⁵⁾が最もよく知られ一般的である。これには HF で Fe の影響を防止し Fe その他共存のまま行なう方法¹⁰⁵⁾と、Na₂O₂ で Fe その他を沈殿させ分離したのち行なう方法¹¹⁶⁾とがある。前者は簡易ではあるが炭素鋼にしか適用できない。また、この方法は感度が鋭敏すぎて、微量の Cr にしか利用できないのも不便である。

このため、多量の Cr を対象として Cr₂O₇²⁻ の黄色を測定する方法も多く行なわれている。これには容量法の場合と同様種々な酸化剤が使用されるが、HClO₄ で酸化する方法¹⁰⁵⁾¹¹⁷⁾が鉄鋼の場合広く利用されている。また、Cr₂O₇²⁻ を MIBK¹¹⁸⁾、あるいはアセチルアセトン¹¹⁹⁾で抽出し、抽出相の吸光度を測定する方法もある。

さらに Ferro Cr のように極く多量の Cr を対象としたものでは、試料を H₂SO₄ と H₃PO₄ で分解し、Cr³⁺ の青色を測定する簡易な方法¹²⁰⁾も報告されている。

その他、Cr³⁺-EDTA 錯塩の呈色を利用する方法¹²¹⁾ 中性溶液でマロン酸錯塩とする方法¹²²⁾、弱 H₂SO₄ 溶液においてクロムレッド 2C で呈色させる方法¹²³⁾などがある。

ポーラログラム法では Fe その他を分離後、KCl 溶液を支持液としてポーラログラムをとる方法¹⁰⁸⁾、その他 1~2 報告¹²⁴⁾¹²⁵⁾ されているが、あまり利用されていない。

IX. モリブデン

鉄鋼の場合 Mo の定量には重量法と吸光光度法が常用される。容量法は主として Ferro Mo 中の多量の Mo の定量に利用されている。

重量法では以前は JES* に規定されていた PbMoO₄ 法、および ASTM に規定されている Mo を H₂S で硫化物として分離したのち、強熱して MoO₃ として秤量する方法が主として用いられていたが、最近では α-ベンゾインオキシム法¹²⁶⁾が JIS¹²⁷⁾ に採用され、一般に広く利用されている。

* 日本標準規格

この方法は PbMoO_4 法, あるいは MnO_3 法のごとく H_2S を使用せず, 衛生上の問題もなく操作も簡易であるが, W , Cr , V , Nb などを含有する場合は注意を要する。

容量法は前記のように主として Ferro Mo の場合利用される。これには, 試料を H_2SO_4 と HNO_3 または希薄な H_2SO_4 と H_2O_2 で分解し, NaOH または NH_4OH で Fe その他を分離したのち, 液状 Zn -アマルガムで Mo^{6+} を Mo^{3+} に還元し KMnO_4 標準液で滴定する方法¹²⁸⁾が規格法として広く利用されている。そのほか, Mo^{6+} を液状 Cd -アマルガムで還元しサフラニンを指示薬として CuSO_4 標準液で滴定する方法¹²⁹⁾, 試料を規格法と同様希薄な H_2SO_4 と H_2O_2 で分解し, NH_4OH で Fe その他を分離したのち, pH 5 の溶液においてキシレノールオレンジを指示薬として EDTA 標準液で滴定する方法¹³⁰⁾などがある。これらのうちでは EDTA 滴定法が将来性がある。

電位差滴定を行なう方法も数多く報告^{131)~134)}されているが, 一般的とはなっていない。いずれも操作が繁雑で特に有利な点がないためと思われる。

吸光光度法では CNS 塩法¹³⁵⁾が鉄鋼の場合最も広く利用されている。これは Mo^{6+} を SnCl_2 で 5 価に還元し CNS 塩で呈色させるのが普通であるが, このさい SnCl_2 によつて Mo が 3~4 価にまで還元されバラツキの原因となる。これを防止するために HClO_4 を共存させるのが有効であるとされ¹³⁶⁾, $\text{JIS}^{127)}$ では HClO_4 , H_2SO_4 溶液で呈色させている。

このため, SnCl_2 の代りに $\text{KI}^{127)}$, アスコルビン酸¹³⁷⁾なども用いられる。これらの場合は Mo の原子価は 5 価に一定し, 精度が向上するといわれている。

またこの方法では一般に Fe その他共存のまま呈色させ吸光度の測定を行なうが, 分離する場合もあり, 抽出法も多く試みられている。抽出法の場合, 抽出溶媒にはエーテル¹³⁸⁾, アミルアルコールと CCl_4 ¹³⁹⁾ 酢酸ブチル¹⁴⁰⁾などが用いられている。

CNS 塩法以外では, Mo^{6+} -ジチオール塩を酢酸アミルで抽出する方法¹⁴¹⁾, Mo -フェニルヒドラジン塩をイソアミルアルコール¹⁴²⁾, またはブチルアルコール¹⁴³⁾で抽出する方法, Mo - DDC 錯塩をクロロホルムで抽出する方法¹⁴⁴⁾, Mo -ジヒドロケルセチンの呈色を利用する方法¹⁴⁵⁾, Mo -フェニルフルオロンの呈色を利用する方法¹⁴⁶⁾など数多くのものが報告され, Ferro Mo のように多量の Mo を対象としたものでは, 試料を H_2SO_4 と HNO_3 で分解し CuSO_4 および SnCl_2 を加え, Mo を 5 価に還元し Mo^{5+} の呈色を測定する簡易な方法¹⁴⁷⁾も

ある。しかし, これらはいずれもまだ一般的とはなっていない。

ポーラログラム法では Fe その他を分離したのち, H_3PO_4 溶液においてポーラログラムをとる方法¹⁴⁸⁾, Fe その他共存のまま HClO_4 溶液において, HCl -ヒドロキシルアミンで Fe を還元しポーラログラムをとる方法¹⁴⁹⁾, H_2SO_4 溶液を支持液とする方法¹⁵⁰⁾などが報告されているが, H_3PO_4 溶液を用いる方法が再現性がよく良好な結果が得られる。

X. 銅

鉄鋼中の Cu はもつばら容量法, 吸光光度法およびポーラログラム法で定量されていて, 重量法は用いられていない。

容量法では, 標準法として試料を酸で分解後 H_2S で Cu を Cu_2S として沈殿させ分離し I_2 滴定による方法が JES に規定されていたが, 現在の $\text{JIS}^{151)}$ では H_2S の代わりに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を使用している。

I_2 滴定法ではそのほかに, 試料を NH_4HF_2 , H_2SO_4 および H_2O_2 で分解し, さらに Fe を隠蔽するために NH_4HF_2 を追加したのち, 酢酸ナトリウムで pH を調節し, Fe その他共存のまま滴定を行なう簡易, 迅速な方法¹⁵²⁾があり, 炉前分析などに広く利用されている。また $\text{KCNS}^{153)}$ あるいはヒドロサルハイト¹⁵⁴⁾で Cu を沈殿させ分離したのち, I_2 滴定を行なう方法も報告されている。

I_2 滴定法とともに古くから知られている KCN 滴定法も, 迅速法として利用されている。これには H_2S で Cu を硫化物として分離したのち滴定する方法¹⁵⁵⁾ とクエン酸で Fe を隠蔽し, Ni の妨害は $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で防止し, Fe その他共存のまま滴定を行なう方法¹⁵⁵⁾がある。

その他, ジチゾン滴定法, EDTA 滴定法などあるが鉄鋼分析には利用されていない。

吸光光度法に用いる Cu の呈色試薬には DDC , ジチゾン, NH_4OH , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, オキシシン, キサントゲン酸カリウム, クプロイン, ネオクプロイン, キュプリゾン*, ジフェニルカルバゾン, ルビアン酸, その他数多くのものがあり, 大部分のものが鉄鋼分析に利用されている。

これらのうち DDC 法¹⁵⁶⁾は感度が大で, しかも精度がよく, 操作も比較的簡易である。 $\text{JIS}^{151)}$ に規格法として採用されていて一般に広く利用されている。 JIS 法では NH_4OH 性溶液においてクエン酸で Fe を, EDTA で

* biscyclohexanone oxalyldihydrazone

Ni その他を隠蔽し, Cu を DDC と反応させ CCl_4 で抽出する. キュプリゾン法¹⁵⁷⁾はクエン酸を含む NH_4OH 性溶液において Fe その他共存のまま Cu を呈色させ, 抽出法によらず直ちに吸光度を測定するので, 操作が容易であり精度もよいので DDC 法について多く利用されている.

その他主なものは, Cu を 1 価に還元したのちクロロインで呈色させアミルアルコールで抽出する方法¹⁵⁸⁾, ジフェニルカルバゾンと Cu を中性の H_3PO_4 塩溶液で反応させベンゼンで抽出する方法¹⁵⁹⁾, Cu をジメチルグリオキシムとピリジンで呈色させる方法¹⁶⁰⁾などである.

ポーラログラフ法も Cu の場合比較的一般に広く普及している. 直流ポーラログラフ法によるときは Fe その他を NH_4OH ¹⁶¹⁾あるいは抽出法¹⁶²⁾などで分離したのち, ポーラログラムをとるのが普通であるが, 迅速法として Fe を HCl -ヒドロキシルアミン¹⁵⁵⁾, または HCl -ヒドラジン¹⁶³⁾などで還元し, Fe その他共存のまま行なう方法もある. 交流ポーラログラフ法によるときは Fe を分離する必要がないという利点を利用して, 試料を HCl で分解し直ちポーラログラムをとり, Cu と Sn を同時定量することも最近行なわれ¹⁶⁴⁾, 次第に一般に利用されつつある.

XI. タングステン

鉄鋼中の W は少量の場合重量法および吸光光度法, 極く多量の場合容量法が多く用いられ, ポーラログラフ法も時に利用される.

重量法では鉍酸, シンコニン, キニン, キニジン, ベンチジン HgNO_3 などで W を沈殿させたのち, 沈殿を強熱して WO_3 として秤量するのが普通である. しかし, 鉄鋼の場合, 試料を分解し W を酸化したのち煮沸して大部分の W を沈殿させ, これにシンコニンを加え W を完全に沈殿させる方法¹⁶⁵⁾がもつぱら用いられ, これが標準法となつている.

このほか, アミドピリジンで W を沈殿させる方法¹⁶⁶⁾, PFHS*法で沈殿させる方法¹⁶⁷⁾, α -ベンゾインオキシムで W と Mo を沈殿させ含量を求める方法¹⁶⁸⁾, オキシムで WO_2 -オキシムを沈殿させ乾燥後秤量する方法¹⁶⁹⁾などが報告されている.

容量法では鉄鋼を対象として, HClO_4 白煙処理をして W を沈殿させ, この沈殿を別後 NaOH 標準液で溶解し, 過剰の NaOH を HCl 標準液で滴定する方法¹⁷⁰⁾があるが, 再現性がわるく高値を得る傾向があるのであ

り利用されていない. Ferro W を対象としたものには, 試料を熔融分解後液状 Zn-アマルガムで還元し KMnO_4 標準液で滴定する方法¹⁷⁰⁾と試料を H_2SO_4 および H_3PO_4 で分解後液状 Pb-アマルガムで還元し CuSO_4 標準液で滴定する方法¹⁷¹⁾があり, いずれも実用に供せられている.

その他, オキシムで WO_2 -オキシムを沈殿させ Br_2 滴定を行なう方法¹⁷²⁾, PAR*を指示薬として Pb 標準液で沈殿滴定を行なう方法¹⁷³⁾など試みられている.

W の吸光光度法はヒドロキノン法¹⁷⁴⁾, CNS 塩法¹⁷⁵⁾, ジチオール法¹⁷⁶⁾ローダミン B 法¹⁷⁷⁾, メチルパイオレット法¹⁷⁸⁾などが報告されている程度で数はあまり多くない.

鉄鋼分析にはヒドロキノン法と CNS 塩法が一般に常用されている. ヒドロキノン法には試料を H_2SO_4 と H_3PO_4 で分解し磁気水銀陰極電解法で Fe その他分離したのち, SnCl_2 とヒドロキノンで呈色させる方法¹⁶⁵⁾と Fe 共存のまま呈色させる迅速法¹⁷⁹⁾がある. この方法は感度は大であるが, 濃 H_2SO_4 溶液から呈色させるので, 取扱いに注意を要し, 呈色が H_2SO_4 の濃度によつて影響される不便がある. CNS 塩には容量法同様 HClO_4 白煙処理をして W を沈殿させ, シンコニンで沈殿を完全に生成させ分離したのち, SnCl_2 と NH_4CNS で呈色させる方法¹⁶⁵⁾と Fe 共存のまま行なう方法¹⁷⁹⁾がある. また, W の CNS 錯塩を MIBK で抽出する方法¹⁸⁰⁾も報告されている. この方法も操作に熟練を要し, 再現性のある結果を得るためには種々注意すべき条件が多い¹⁸¹⁾.

ポーラログラフ法はあまり実用に供されていないが, 容量法と同様 HClO_4 によつて W を沈殿させ分離したのち, エチレングリコールを共存させた強 HCl 溶液においてポーラログラムをとる方法¹⁸²⁾, また, 上記の W の沈殿から共沈してきた Fe, Cr, Mo, Ti などを除去したのち, HCl -酒石酸溶液を支持液としてポーラログラムをとる方法¹⁸³⁾などが報告されている.

XII. バナジウム

鉄鋼中の V は主として容量法および吸光光度法によつて定量されている. 重量法はほとんど用いられず, ポーラログラフ法も 1, 2 試みられている程度である.

容量法には数多くの方法があるが, 大別して V^{5+} を還元性標準液で滴定する方法と V^{4+} を酸性標準液で滴定する方法の 2 つに分けることができる.

* precipitation from homogeneous solution

* 4-(2-pyridylazo)-resorcinol

前者に属する方法では、試料を分解後 KMnO_4 で V を酸化し、過剰の MnO_4^- を NaNO_2 で還元したのち、ジフェニルアミンを指示薬として Fe^{2+} 塩標準液で滴定する石丸¹⁸⁴⁾の方法が代表的なもので、これを改良した方法が JIS¹⁸⁵⁾に規格法として採用されている。しかし、この方法では過剰の MnO_4^- を NaNO_2 で還元するさい、 V^{5+} も一部還元されるおそれがある。この点を改良したのものとして、試料を HClO_4 で分解したあと、引き続き加熱して HClO_4 白煙を発生させて V を酸化し、直ちに Fe^{2+} 塩標準液で滴定する方法¹⁸⁶⁾が提案されている。

V の酸化に上記の KMnO_4 および HClO_4 のほか、 I_2 ¹⁸⁷⁾、 Ag_2O_2 ¹⁸⁸⁾などが用いられ、過剰の MnO_4^- の還元には TEA が最近利用され、これによつて砂鉄中の V が定量された¹⁸⁹⁾。また、指示薬としてジフェニルアミンの代わりにシフェニルアミンスルホン酸ナトリウムあるいはシフェニルアミンスルホン酸バリウム¹⁹⁰⁾¹⁹¹⁾を用いる方法、あるいは Fe^{2+} 塩標準液の代わりにヒドロキノン標準液で滴定する方法¹⁹²⁾などが報告されている。

後者に属する方法では、試料を分解後加熱しながら KMnO_4 で V を酸化し、生成した MnO_2 を H_2O_2 で分解、冷却後 Fe^{2+} 塩を加えて V を還元し過剰の Fe^{2+} を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化したのち、 V^{4+} を KMnO_4 標準液で滴定する方法¹⁹³⁾がかつて JIS に規格法として採用され標準的なものとなつていた。その後操作は若干改良された¹⁹⁴⁾けれど、この方法は前者の方法に比し終点の判別が困難で、特に Cr などを含有する合金鋼の場合熟練を要する欠点があり、現在ではあまり利用されていない。ただ、Ferro V のように Fe 以外特殊成分を含まず、かつ V の多量の場合、試料を H_2SO_4 と H_3PO_4 で分解し白煙処理を行なつても、 V^{4+} は完全に 4 価の状態を保っている事実に着目し、試料分解後残存する Fe^{2+} を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化し、直ちに KMnO_4 標準液で滴定し、Ferro V 中の V を定量する簡易、迅速な方法¹⁹⁴⁾が考案されていて、広く一般に利用されている。

電氣的滴定法としては、V を KMnO_4 で酸化したのち Fe^{2+} 標準液で電流滴定する方法が、かなり多く試みられている^{195)~197)}が、一般の容量法に比し特にすぐれた点がなく、あまり利用されていない。

鉄鋼中の V の吸光度定量法もまた数多くの方法がある。比較的古くから知られている方法には H_2O_2 法¹⁹⁸⁾、ジフェニルアミン法¹⁹⁹⁾²⁰⁰⁾、リンバナドタングステン酸法²⁰¹⁾(これには Fe 共存のまま測定する方法²⁰²⁾²⁰³⁾、と有機溶媒で抽出する方法²⁰⁴⁾とがある。) などがあつて、いずれも一般に利用されている。しかし、最近 SHOME²⁰⁵⁾、

RYAN²⁰⁶⁾らによつて紹介された N-BPHA 法*が呈色感度が大で安定性も良好であり、再現性もすぐれているので、上記の方法に代りこれが多く用いられるようになりつつある。本邦では後藤ら²⁰⁷⁾前川ら²⁰⁸⁾の検討の結果にもとづき JIS¹⁸⁵⁾に規格法として採用され、従来の JIS²⁰⁹⁾に採用されていたジフェニルアミン法は呈色が不安定であるとの理由で廃された。

その他、V のオキシ塩をクロロホルム²¹⁰⁾またはベンゼン²¹¹⁾で抽出する方法、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムで呈色させる方法²¹²⁾²¹³⁾、 V^{5+} -PAN 錯塩をクロロホルムで抽出²¹⁴⁾するか、アセトン存在で水溶液の吸光度を測定する方法²¹⁵⁾、 V^{4+} をカテコールで呈色させる方法²¹⁶⁾、ジフェニルベンジジンで呈色させる方法²¹⁷⁾などあり、変つた方法では V^5 を濃 H_2SO_4 で黄色に呈色させ、その吸光度を測定し、鉄鋼中の V を定量した報告²¹⁸⁾がある。

ポーラログラフ法はあまり用いられていないが、 NaOH で Fe その他を分離したのち、 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ を支持液としてポーラログラムをとり、鉄鋼中の V を定量する方法が報告²¹⁹⁾されている。

XIII. コ バ ル ト

Co の重量法には、 CoSO_4 法、 CoP_2O_7 法、アントラニル酸法オキシ法、など多くの方法があるが、鉄鋼分析の場合は Fe その他を ZnO 法その他の方法で分離したのち、1-ニトロソ-2-ナフトールで Co 沈殿させ、これを強熱して Co_3O_4 として秤量する方法が古くから用いられ²²⁰⁾、現在も規格法²²¹⁾として広く利用されている。他の方法はほとんど用いられていない。

容量法では Cu、Ni などと同じ原理による KCN 滴定法²²²⁾が古くから知られている。しかし、この方法は精度その他種々問題があつて現在はほとんど利用されていない。

その他、アルカリ性溶液から Co^{3+} 塩を沈殿させ Fe^{2+} 塩標準液と KMnO_4 標準液で滴定する方法²²³⁾、Co 塩溶液を H_2O_2 で酸化し、過剰の H_2O_2 を分解したのち I_2 滴定による方法²²⁴⁾など提案されているが、これらも一般的とはなつていない。

Co の場合は電氣的に終点を決定する方法が古くから普及して、比較的広く行なわれている。この方法はクエン酸を含む NH_4OH 溶液において $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 標準液で電位差滴定を行なう方法²²⁵⁾、が標準的なもので、その後種々改良され高合金鋼などにも適用されてい

* N-benzoyl phenyl hydroxylamine

る²²⁶⁾²²⁷⁾, その他, 1-ニトロソ-2-ナフトール標準液で電流滴定する方法²²⁸⁾, Ce^{2+} 標準液で電位差滴定する方法²²⁹⁾などが報告されている。

最近では EDTA 滴定法もかなり利用されている。これには, アクリジンで Co を分離したのち EDTA 標準液で滴定する方法²³⁰⁾, イオン交換樹脂で妨害成分を除去したのち EDTA 標準液で滴定する方法²³¹⁾²³²⁾などが報告されている。

鉄鋼中の Co の吸光光度定量法には数多くのものがあるが, 代表的なものはニトロソ R 塩法²³³⁾である。この方法は普通 Fe その他共存のまま呈色させて測定する²³⁴⁾が, 従来では Ni その他有色イオンを多量に含有する高合金鋼には適用が困難であつた。これに対し, ニトロソ R 塩が pH 2.5 以下では Co と反応しない性質を利用して, 試薬の添加順序を変えて対照液をつくり, これによつて空試験値の補償を行なう方法が考案された²³⁵⁾。このため炭素鋼はもちろん高合金鋼に対しても適用が非常に容易になり, 今回改定された JIS²²¹⁾にもこの方法が採用された。

しかし, Fe その他を分離したのち, 本法を適用するのが特に微量の場合には精度を向上させるのに望ましいことであるから, 抽出法その他で共存成分を除去したのち, ニトロソ R 塩で呈色させる方法が種々提案されている^{236)~238)}。

電位差滴定法の場合と同様な操作により $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_5\text{N}_5)]$ で呈色させる方法²³⁹⁾およびアセトンまたはアルコールを含む溶液中で CNS 塩で呈色させる方法²⁴⁰⁾なども以前から比較的広く利用されているが, 最近では抽出法が多く用いられるようになった。

抽出法には, 上記の Co-CNS 錯塩をアミルアルコールとエーテルで抽出する方法²⁴¹⁾, MIBK で抽出する方法²⁴²⁾, Co のピラズロン錯塩をクロロホルムで抽出する方法²⁴³⁾, Co のキサントゲン酸錯塩を CCl_4 で抽出する方法²⁴⁴⁾, Co の2-ニトロソ-1-ナフトール錯塩を CCl_4 + アルコール²⁴⁵⁾, ベンゼン²⁴⁶⁾, イソアミルアルコール²⁴⁷⁾, トルエン²⁴⁸⁾, 酢酸ブチル + 酢酸エチル²⁴⁹⁾などで抽出する方法など多数報告されている。

これらのうち, 酢酸ブチル + 酢酸エチル抽出法は特に微量 Co の定量に適するものと認められ JIS²²¹⁾に規格法として採用された。

ポーラログラム法では, ピリジンで Fe その他を分離したのち, EDTA の存在で PbO_2 で Co を酸化しポーラログラムをとる方法²⁵⁰⁾その他 2~3 報告²⁵¹⁾²⁵²⁾されているが, 一般的とはなっていない。

XIV. チ タ ン

鉄鋼中の Ti は主として容量法および吸光光度法によつて定量される。重量法その他の方法はほとんど用いられていない。

容量法では Ti を 3 価に還元したのち, CNS 塩を指示薬として Fe^{3+} 塩標準液で滴定する方法がもつぱら用いられている。Ti の還元は強酸性溶液において Zn, Al などの金属によつて行なう方法もあるが, 一般に外国では固形 Zn アマルガムを用いジョーンズ還元器により²⁵³⁾, 日本では液状 Zn-アマルガムにより²⁵⁴⁾行なうのが普通である。

鉄鋼中の比較的少量の Ti を定量する場合は, あらかじめ Fe の大部分を分離する必要がある。分離方法にはオキシシ, クペロンなど有機試薬による方法, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (NH_4)₂HPO₄, H_2SeO_3 など加え沈殿させる方法その他多くの方法があるが, これらのうち (NH_4)₂HPO₄ を用いる方法が JIS²⁵⁴⁾に採用され, 現在は広く利用されている。Ferro-Ti のように Ti 含有量が多く Fe 以外の共存成分の少ない場合は Fe 共存のまま滴定を行なつて²⁵⁵⁾。

この場合, Fe および Ti を液状 Zn-アマルガムで還元し, NaWO_4 を指示薬として KMnO_4 標準液で滴定し Fe, Ti を連続定量する方法²⁵⁶⁾, 同じく Fe および Ti を還元後, メチレンブルーを指示薬として Ti を, つぎにフェニルアントラニル酸を指示薬として Fe を, それぞれ Ce^{4+} 標準液で連続滴定する方法²⁵⁷⁾などがある。

そのほか, Ferro Ti 中の Ti を H_2O_2 の存在において EDTA 標準液で滴定する方法²⁵⁸⁾が最近報告されている。

Ti の吸光光度法では H_2O_2 法²⁵⁹⁾が操作が簡易で呈色の安定性もよいので最も広く利用されている。そのほか, スルホサリチル酸法²⁶⁰⁾, ハイドロキノン法²⁶¹⁾, クロモトロープ酸法²⁶²⁾, アリザリン S 法²⁶³⁾, アスコルビン酸法²⁶⁴⁾, タイロン*法²⁶⁵⁾なども鉄鋼分析に応用されている。

H_2O_2 法では, Fe その他共存のまま呈色させて吸光度の測定を行なう方法が最近改良され, 高合金鋼にも適用され JIS²⁵⁴⁾にも採用されている。しかし, 微量の場合にはあらかじめ Fe その他共存成分を分離しておくのが安全である。分離方法としてはクペロンで分離する方法²⁶⁶⁾, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と KCN で分離する方法²⁶⁷⁾磁気水銀陰

* disodium 1,2-dihydroxy benzene-3,5-disulfonate

極電解法²⁶⁸⁾, イオン交換樹脂法²⁶⁹⁾, EDTA 共存のアルカリ性溶液に $MgSO_4$ を添加して Ti を $Mg(OH)_2$ と共沈させ分離する方法²⁷⁰⁾などが行なわれている。これらのうちでは EDTA を用いる方法が最も完全に良好な結果が得られる。

その他の方法ではアリザリン S 法が JIS²⁵⁴⁾ に採用されているが, スルホサリチル酸法, ハイドロキノン法などとともに呈色が不安定で熟練を要する。

XV. アルミニウム

従来 Al の分析法は窒化鋼のように, 特に Al を添加し Al を比較的多量に含有する試料を対象として操作を規定したものが多く, 主として重量法および容量法が用いられていた。しかし, 最近脱酸剤あるいは結晶粒度調整剤として添加されたものの, 鋼中に残留する微量の Al の定量を必要とすることが多くなった。さらに鋼中の Al_2O_3 , AlN など態別定量を要求されるにいたっていることは周知のごとくである。こうした微量の Al はもつぱら吸光光度法によつて定量される。

重量法では Al_2O_3 法²⁷¹⁾, $AlPO_4$ 法²⁷¹⁾, オキシソ法²⁷²⁾などが鉄鋼あるいは合金鉄中の比較的多量の Al の定量に利用されている。

容量法では以前は Al のオキシソ塩を Br_2 滴定による方法²⁷³⁾が鉄鋼分析ではほとんど唯一の方法であったが, 最近 EDTA 滴定法が JIS²⁷²⁾ にも採用され, 一般に広く利用されるようになった。

Al の EDTA 滴定法には種々の方法があるが, JIS²⁷²⁾ では, pH 3 の溶液で $Cu-PAN$ を指示薬として EDTA 標準液で直接滴定する方法²⁷⁴⁾が感度がよく, 妨害成分が少ないので, これを採用している。

吸光光度法では鉄鋼の場合, Al-オキシソ錯塩をベンゼンで抽出する方法²⁷⁵⁾およびアルミノソ法²⁷⁶⁾が従来主として使用されてきた。しかし, 最近クロムアズロール S を用いる方法²⁷⁷⁾が報告され, 操作が比較的簡易で再現性も良好であるところから, 前記アルミノソ法とともに JIS²⁷²⁾ に採用され, 次第に普及しつつある。

エリオクロムシアニン R 法²⁷⁸⁾も比較的多く利用されているが, これには Fe その他共存のまま行なう方法²⁷⁹⁾と水銀陰極電解法²⁷⁰⁾あるいは MIBK²⁸¹⁾で Fe その他を分離したのち行なう方法がある。そのほか, ごく最近 Al の呈色試薬としてスチルバゾ²⁸²⁾が注目されている。この試薬の特長は妨害成分が少なく, Fe その他共存のまま呈色させ吸光度の測定ができることであるが, やはり Al 量の微量の場合は分離する必要がある。

鉄鋼中の Al の定量の場合は, 特殊な場合を除き, い

ずれの方法で行なうにしても, あらかじめ Fe その他妨害成分を分離しておくことが必要であるが, これには従来から慣用されている NaOH による方法, エーテル抽出法, 水銀陰極電解法などのほか, 最近 MIBK 抽出法²⁸¹⁾, イオン交換樹脂法²⁸³⁾なども利用されている。特にイオン交換樹脂法は簡単に妨害成分のほとんど全部が除去できるので, 次第に多く用いられる傾向にある。

XVI. ヒ 素

鉄鋼中の As は主として容量法および吸光光度法によつて定量される。

鉄鋼中の As を容量法で定量する場合, 本邦ではあらかじめ $SnCl_2$ によつて As を金属 As として析出させ, Fe その他から分離したのち, I_2 標準液と $Na_2S_2O_3$ 標準液で滴定する方法が古くから一般に行なわれ, 1954 年 JIS²⁸⁴⁾ 制定のさいにも規格法として採用された。

しかし, この方法はかねてから問題があり, 低値を得る傾向のあることが指摘されていた。このため試料分解方法²⁸⁵⁾, 金属 As 析出時の酸の濃度その他の条件の影響²⁸⁶⁾, 還元剤である $SnCl_2$ 溶液の調製方法²⁸⁷⁾ Ti の影響の防止法²⁸⁵⁾, などについて検討された。そして, これらの検討結果にもとづいて 1958 年および 1963 年の両度の改定時にそれぞれ改定されたが, さらに最近, 滴定方法についても検討され, 従来の $I_2-Na_2S_2O_3$ 滴定法に代り, $K_2Cr_2O_7-Fe^{2+}$ 塩滴定法²⁸⁸⁾, $Ce(SO_4)_2-Fe^{2+}$ 塩滴定法²⁸⁹⁾, $I_2-As_2O_3$ 滴定法²⁹⁰⁾などが提案されている。これらのうちでは, 後者の $I_2-As_2O_3$ 滴定法が比較的操作が容易で, 合理的でもあり, 良好な結果が得られる。

滴定方法についてはそのほか $(NH_4)_3AsS_3$ に過剰の $CdSO_4$ を加え, CdS を生成させ, この CdS を除去したのち, 過剰の Cd を pH 10 で EBT を指示薬として EDTA 標準液で滴定し, 間接的に As 量を求める方法²⁹¹⁾も試みられている。

なお, As を金属 As として析出させるさいの還元剤としては前記 $SnCl_2$ のほか, NaH_2PO_2 , $TiCl_3$, $HgCl$ なども用いられ, 特に多量の Cu が共存する場合は NaH_2PO_2 が推奨されている²⁹²⁾。

As の分離方法は外国では As を $AsCl_3$ として蒸留分離する方法²⁹³⁾が多く行なわれており, 本邦でも Ferro W 中の As の定量に利用されている²⁹⁴⁾。そのほか, 硫化物として分離する方法, イオン交換樹脂による方法, MnO_2 と共沈させる方法なども一部で行なわれている。ただし, 後者の MnO_2 共沈法は Fe が共存しないと As が定量的に沈殿しないといわれている。

吸光光度法ではモリブデンブルー法²⁹⁵⁾と比濁法²⁹⁶⁾が

一般に広く用いられている。前者では Fe その他を分解せず共存のまま $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液を加え As と反応させ、硫酸ヒドラジンで還元しモリブデンプルーを呈色させる方法²⁹⁷⁾もあるが、P も同時に呈色するから、これを補正しなくてはならない不便があり、現在あまり利用されていない。一般には容量法同様 As を金属 As として分離したのち、モリブデンプルーを呈色させる方法²⁹⁸⁾が広く行なわれている。そのほか、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液を加えたのち、アミルアルコールで P 化合物のみを抽出、分離し、モリブデンプルーを呈色させる方法²⁹⁷⁾。

As を硫化物として Fe その他から分離したのち行なう方法²⁹⁹⁾などがある。また、モリブデンプルーを有機溶媒で抽出する方法³⁰⁰⁾も提案されている。

後者の方法、すなわち比濁法は As を含む溶液に、 H_2S 、 SnCl_2 、 NaH_2PO_2 、 HgCl_2 、などを加えてコロイド状 As を析出させるもので、鉄鋼分析の場合は NaH_2PO_2 ³⁰¹⁾が多く用いられる。この方法は精度はモリブデンプルー法に劣るが、迅速法としては好適と思われる。

ポーラログラフ法では MnO_2 共沈法で As を Fe その他から分離したのち、ポーラログラムをとる方法が報告されている³⁰²⁾。

XVII. スズ

鉄鋼中の Sn の定量には、容量法、吸光光度法、およびポーラログラフ法が主として用いられている。

重量法では HNO_3 酸性溶液から H_2SnO_3 を沈殿させる方法が古くから知られているが、鉄鋼分析にはほとんど利用されていない。その他にも良法がない。

容量法では、試料を分解後 Sn^{4+} を Al, Sb, Ni, Pb などの金属で還元したのち、デン粉を指示薬として I_2 標準液で滴定するのが普通である。なお、還元剤としては上記の金属のほか SbCl_3 ³⁰³⁾あるいは HgCl_2 と NaH_2PO_2 の併用³⁰⁴⁾が用いられ、特に後者は還元が完全であり、滴定終点の判別が容易であるとして推奨され³⁰⁵⁾ JIS³⁰⁶⁾にも採用されている。また、滴定には I_2 標準液の代わりに、 BrO_3^- 、 Fe^{3+} 塩、 MnO_4^- 、 Cr_2O_7^- 、 Ce^{4+} 塩なども使用できるが、あまり利用されていない。

迅速法として Fe その他共存のまま Sn を金属 Sb で還元し、ただちに I_2 標準液で滴定する方法³⁰⁷⁾もあるが精度が悪く、かつ適用鋼種も制限されるので、あまり利用されていない。このため、これを改良し、あらかじめ金属 Al と Sb で Cu と As を単体として分離したのち、 I_2 標準液で滴定する方法が提案³⁰⁸⁾され、JIS³⁰⁶⁾にも採用され、炭素鋼についてはこの方法が広く用いられている。

合金鋼を対象としたものとしては、 MnO_2 共沈法によつて Sn を MnO_2 とともに沈殿させ、Fe その他から分離したのち、 I_2 滴定を行なう方法³⁰⁵⁾があり、前者とともに JIS³⁰⁶⁾に採用されている。このほか、Mo を捕集剤として Sn を硫化物として分離したのち I_2 滴定を行なう方法³⁰⁹⁾もある。

キレート滴定法は鉄鋼中の Sn の定量にはほとんど利用されていないが、最近後述の Be 共沈法により Sn を Fe その他から分離したのち、pH 2~3 の溶液において過剰の EDTA 標準液を加え、その過剰をキシレノールオレンジを指示薬として Th 標準液で滴定する方法³¹⁰⁾が報告された。

Sn の呈色試薬にジチオール、カコテリン、ジチゾン、ヘマトキシリン、フェニールフルオロン、キナリザリン、DDC など数多くのものであるが、鉄鋼中の Sn の吸光光度定量法には信頼しうるものが少ない。従来カコテリン法³¹¹⁾が JIS³¹²⁾に採用され一般に用いられていた。

これは MnO_2 共沈法で Fe その他から Sn を分離し、金属 Al で還元したのちカコテリンで呈色させるものであるが、 MnO_2 共沈法では妨害成分の分離が完全でなく、かつ、試薬その他に由来する空試験値のバラツキが大きく、精度的にも問題があつた。これに対し酸化ヘマトキシリン法³¹³⁾が提案された。この方法はカコテリンが Sn^{2+} と反応するのに対し Sn^{4+} と反応するので、還元の手数が省けて便利であるものの、鉄鋼に应用した場合最初の案³¹⁴⁾では、カコテリン法同様 Fe その他の分離に MnO_2 共沈法を利用して、そのためにカコテリン法に比し精度的に特に有利な点がなかつた。その後、前川ら³¹⁵⁾が Be および EDTA 共存の溶液に NH_4OH を加えアルカリ性とし、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ とともに Sn を共沈させて、Fe その他から分離する、Be 共沈法を応用した方法を発表した。この方法は MnO_2 共沈法よりも妨害成分の分離が完全であるため精度がいちじるしく向上した。これにより今回改定された JIS³⁰⁶⁾では従来のカコテリン法に代り、これが規格法として採用され、広く用いられつつある。

そのほか鉄鋼中の Sn の吸光光度定量法には、キナリザリン法³¹⁶⁾、オキシニ抽出法³¹⁷⁾、フェニールフルオロン法³¹⁸⁾、ケルセチン法³¹⁹⁾などがある。

ポーラログラフ法も Sn の場合比較的多く利用されている。直流ポーラログラフ法では容量法と同様 MnO_2 共沈法で Fe その他から Sn を分離したのち、ポーラログラムをとる方法が JIS³⁰⁶⁾に規定されている。交流ポーラログラフ法は、さきに Cu の章で述べた Cu, Sn 同時定量法¹⁶⁴⁾が Sn 単独定量に改められ、同じく JIS³⁰⁶⁾

に採用されている。そのほか、最近矩形波ポーラログラフによる方法も試みられている³²⁰⁾。

XVIII. ホ ウ 素

従来Bは鋼中に0.005%内外の微量が添加されるにすぎなかつたから、主として吸光光度法によつて定量されていた。しかし、最近1~3%程度添加されることもあるので重量法および容量法も利用されている。

重量法としてはニトロンテトラフルオロホウ酸法、 B_2O_3 法などが古くから知られているが、いずれも実用性がない。ただ最近報告されたホウ素酒石酸バリウム法は重量法として最もすぐれた方法として推奨され³²¹⁾、今回改定されたJIS³²²⁾にも規格法として採用されている。

この方法はGAUTIERら³²³⁾によつて提唱され、著者³²⁴⁾が改良し、鉄鋼中のBの定量に応用したものである。鉄鋼試料に適用する場合は、Ferro Bでは試料を Na_2O_2 で溶融分解し、温水で抽出Feその他を分離したのち³²⁴⁾、鋼では試料を酸で分解し、磁気水銀陰極電解法³²⁵⁾、エーテル抽出法³²⁵⁾、イオン交換樹脂³²⁵⁾、MIBK抽出法³²⁶⁾あるいは蒸留法³²²⁾などでFeその他を分離したのち、pH 8.6~9.2の溶液に NH_4Cl 溶液、酒石酸溶液および $BaCl_2$ 溶液を加えホウ素酒石酸バリウムを沈殿させ、これを強熱して Ba_2BO_6 として秤量する。

容量法では古くから H_3BO_3 を含む中性溶液にマンニットあるいはグリセリンを加えてフェノールフタレイン³²⁷⁾、またはメチルレッド³²⁸⁾を指示薬としてNaOH標準液で滴定する方法が知られていて、現在もこれがもつぱら利用されている。ただ、最近では滴定終点の判定にpHメーター³²²⁾³²⁹⁾、電位差滴定法³³⁰⁾、電量光度滴定法³³¹⁾などが利用され、比較的少量のBの定量にも精度の向上が期待し得られるようになった。

その他の方法では、重量法同様Bをホウ素酒石酸バリウムとして沈殿させ分離したのち、沈殿中のBaをEDTA標準液で滴定³³²⁾するか、あるいは母液中の過剰のBaをEDTA標準液で滴定³³³⁾し、間接的にBを定量する方法が報告されている。

吸光光度法では、Bの呈色試薬には数多くのものがある。これを呈色条件によつて分類すると、つぎの4種に大別することができる。その1は濃 H_2SO_4 溶液で呈色させるもので、これに属するものではカーミン酸、キナリザリン、アンスリミド、クリザジン、アリザリンSなどが以前から知られ、最近ではベリリオン、ネオトリンなども用いられている。その2は蒸発乾固して呈色させたあとアルコールまたはアセトンで溶解するもので、これに属するものではクルクミンが有名である。その他モーリ

ン、ケルセチン、ルチンなどがある。その3は抽出法によるもので、これに属するものにはメチレンブルー、メチルバイオレット、ブリリアントグリーンなどがある。その4は水溶液で呈色するもので、これに属するものにはピクトリヤバイオレット、クロモトロープ2B、N-レゾルシン、ヘマトキシリン、ポリピニールアルコールなどがある。

従来Bの吸光光度定量といえば濃 H_2SO_4 溶液で呈色させるものと考えられていたほど、1のものが多く使用されていたが、濃 H_2SO_4 は取扱いが不便なうえ、 H_2SO_4 の濃度によつて大きく影響をうける欠点があるため、最近では抽出法あるいは水溶液で呈色させる方法が多く研究されている。

従来JIS³³⁴⁾ではカーミン酸法および直接キナリザリン法を採用していたが、前者は感度が不十分であり、前述のように濃 H_2SO_4 を使用する不便があるため、今回改定されたJIS³²²⁾では廃され、代つてクルクミン法が採用された。しかし、クルクミン法にしても種々の因子によつて影響されやすいから、良好な結果を得るためには相当の熟練を要する。

このため、最近では抽出法が鉄鋼分析にも利用されるようになった。抽出法にはBをHFと作用させて BF_4^- としたのち、N-メチルチオニオン³³⁵⁾、あるいはメチレンブルー³³⁶⁾を加え、ジクロロエタンで抽出する方法、 BF_4^- にクリスタルバイオレット³³⁷⁾あるいはブリリアントグリーン³³⁸⁾を加え、ベンゼンで抽出する方法などがある。このうちメチレンブルー抽出法が鉄鋼分析に利用され³³⁹⁾、JIS³²²⁾にも規格法として採用されている。

そのほか、 H_3BO_3 を含む溶液に酒石酸とクロラニル酸バリウムを加え、ホウ素酒石酸バリウムを沈殿させ、遊離したクロラニルの赤紫色の吸光度を測定し、間接的にBを定量する新しい方法³⁴⁰⁾が報告されている。

重量法、容量法、吸光光度法を含め、Bの定量にさいして直接キナリザリン吸光光度法³²²⁾³⁴¹⁾を除き、すべてFeその他共存成分をあらかじめ分離しておかなくてはならない。分離方法には前述の諸法があるが、これらのうちでは蒸留法が最も完全にBを分離できるので、現在広く一般に利用されている。これは H_3BO_3 を含む溶液に H_2SO_4 、 H_3PO_4 などを加え、加熱蒸発して脱水したのち、メチルアルコールを加え加熱してBをホウ酸メチルとして蒸留分離するものである。しかし、これもCAPIN³²⁷⁾の方法で蒸留していた当時は蒸留に時間を要し、しかも分離が完全でなかつたけれど、最近では装置も種々改良され³⁴²⁾³⁴³⁾時間的にもいちじるしく短縮され、分離も完全になった。

このほか、Bの定量のさい常に問題になる酸性溶液を加熱、濃縮するさいのBの揮発の問題についても種々検討³⁴⁴⁾³⁴⁵⁾され、この結果加熱、濃縮のさいはもちろん、 H_2SO_4 で脱水する場合でも、短時間の白煙処理ならばBの揮発のおそれのないことが明らかとなった。このため、試料の分解、脱水、蒸留などの操作が非常に容易となり、B定量の困難の一つが解決された。

XIX. 窒 素

鉄鋼中のNの定量法には、燃焼法、真空溶融法、容量法、吸光光度法などがある。

燃焼法については最近高周波炉を用い試料を燃焼させ、抽出したNを定容測圧法で測定した報告³⁴⁶⁾がある程度で一般にはほとんど利用されていない。

真空溶融法と容量法では分析値が一致せず、常に前者が低値を得る傾向がある。このため両者の比較検討が数多く行なわれている^{347)~350)}が、いずれの方法がよりすぐれているか、今のところ結論が一致していない。しかし、容量法は特殊な装置を必要とせず、どこでも簡単にでき、理論的にも特に欠点が認められず、再現性もよいところから、Nに関する限り真空溶融法よりも容量法のほうが一般に広く利用されている。

容量法は周知のように試料を酸で分解したのち、NaOHでアルカリ性とし、加熱してNを NH_3 として蒸留し、これを酸標準液に吸収させ、過剰の酸をアルカリ標準液で滴定するものである。

この方法において、現在蒸留にさいし水蒸気を吹き込み蒸留速度を迅速にする、いわゆる水蒸気蒸留法が一般化し、さらに最近水蒸気の代りにNその他のガスを吹き込むことも各所で試みられている。

試料を分解するさい、従来はNの逃散をおそれ複雑な分解装置を使用していたが、検討の結果、Nの逃散のおそれのないことがわかり³⁵¹⁾、改定されたJIS³⁵²⁾では試料の分解にピーカー、フラスコなどを用いることになった。なお、旧JIS³⁵³⁾では留出した NH_3 を H_2SO_4 標準液で吸収し、過剰の H_2SO_4 をNaOH標準液で滴定するようになっていたが、今回の改定にさいし NH_3 を H_3BO_3 溶液に吸収させスルファミン酸標準液で滴定するように改められた。これにより標準液の力価の検定その他の操作が省略でき、操作が簡易化された。

容量法によるNの定量法に関しては、試料分解酸³⁵⁴⁾、残分処理方法³⁵¹⁾、銑鉄中のN定量法³⁵⁵⁾などが検討され、また、 ^{15}N をトレーサーとして使用し、蒸留により発生した NH_3 をNaOBrで酸化し N_2 とし、同位体希釈法により質量分析計を用いてNを定量した報告³⁵⁶⁾もある。

る。

吸光光度法ではネスラー試薬を用いる方法³⁵⁷⁾が最も広く利用されている。これには前処理としてFeその他をNaOHで分離する方法³⁵⁸⁾と蒸留分離する方法³⁵⁹⁾とがある。しかし、この方法は感度は高いが、コロイド溶液であるためバラツキが大きく、試薬自体の吸収も大で空試験値の大きい欠点がある。

これに対して NH_3 のフェノールおよびクロラミンTによる呈色を利用する方法³⁶⁰⁾³⁶¹⁾がある。これはコロイドでない点で用いやすいが、感度が鈍いのであまり利用されていなかった。ところが最近この呈色化合物をブチルアルコールで抽出する方法が報告³⁶²⁾され、この欠点が解決された。今後次第に多く利用されるものと思われる。

その他 NH_3 をクロラミンTとピリジン-ピラゾロンで呈色させ、 CCl_4 で抽出する方法³⁶³⁾が報告されている。

XX. 鉛

鉄鋼中のPbは従来主として重量法および吸光光度法で定量されていたが、最近キレート滴定法およびポーログラフ法も利用されるようになった。

重量法には $PbSO_4$ 法、 $PbMoO_4$ 法、 $PbCrO_4$ 法など種々の方法があるが、 H_2S でPbを硫化物としてFeその他から分離したのち、 $PbMoO_4$ として沈殿させる方法が標準法³⁶⁴⁾³⁶⁵⁾として一般に用いられている。 $PbSO_4$ 法、 $PbCrO_4$ 法などについても報告³⁶⁶⁾はあるが、一般にはあまり普及していない。電解重量法としてヒドロキシルアミン共存のもとでHCl酸性溶液からPbをpt上に析出させる方法³⁶⁷⁾も試みられている。

容量法には従来適当な方法がなく、ほとんど行なわれていなかったが、最近キレート滴定法が応用され、Pb快削鋼中のPbの定量などに利用されている。

これには H_2SO_4 でPbを $PbSO_4$ としてFeその他から分離したのち、pH 10においてEBTを指示薬としてEDTA標準液で滴定する方法³⁶⁸⁾、Feその他をMIBKで抽出分離したのち、上記と同様な操作で滴定する方法³⁶⁹⁾、同じくMIBKでFeその他を抽出分離したのち、pH 10~11においてTPCを指示薬として滴定する方法³⁷⁰⁾、Pbを H_2S で PbS として分離したのち微酸性溶液においてPANを指示薬として滴定する方法³⁷¹⁾などがある。これらのうちでは第2者のMIBK抽出分離、EBT法が学振において検討され良好な結果を得ることが認められているので実用性がある。しかし、これをさらに改良した第3者のMIBK抽出分離、TPC法が精度的によりすぐれているように考えられる。

吸光光度法としては PbI_2 を生成させ、その吸光度を測定する方法³⁶⁶⁾、 PbS を分散剤によりコロイド溶液として吸光度を測定する方法³⁷²⁾、 Pb の DDC 錯塩に CuSO_4 を加えて Cu と置換し、 Cu-DDC 錯塩の吸光度を測定し、間接的に Pb を定量する方法³⁷³⁾ などの報告があるが、最も一般的で広く用いられているのはジチゾン法である。

これには種々の方法があるが、大別して Fe その他をあらかじめ分離したのち行なう方法と、 Fe その他妨害成分を隠蔽し共存のまま行なう方法の2つがある。

前者には H_2S で Pb を硫化物として分離する方法³⁷⁴⁾ Fe その他を有機溶媒で抽出分離する方法³⁷⁵⁾ などがあつた。これらの方法は確実ではあるが、操作が繁雑であり、時間的にも不利なので現在ではあまり利用されていないようである。

後者には Fe を HCl -ヒドロキシルアミンで還元したのち、ロッセル塩および KCN を加え $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 錯塩として隠蔽する方法³⁷⁶⁾³⁷⁷⁾、 Fe を Na_2SO_3 と KCN によつて $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 錯塩とする方法³⁷⁸⁾ がある。これらのうち、最後の方法は $\text{JIS}^{364)}$ に規格法として採用されている。

本法ではこのようにして Fe その他を分離するか、隠蔽したのち、 NH_4OH アルカリ性溶液においてジチゾンを加え、 Pb -ジチゾン塩を生成させ、これを有機溶媒で抽出するものである。この溶媒に従来 CCl_4 あるいはクロロホルムが主として使用されている。しかし、最近ベンゼンのほうが抽出能率がよいとされ、鉄鋼分析にはベンゼンが多く使用されている³⁶⁴⁾³⁷⁷⁾³⁷⁸⁾³⁷⁹⁾。

ポーラログラム法に関する報告には、 Fe を HCl -ヒドラジンおよびギ酸ナトリウムで還元し、 Fe その他共存のままポーラログラムをとる方法³⁸⁰⁾、 Bi 、 Pb の同時定量法³⁸¹⁾、 Cu 、 Pb の同時定量法³⁸²⁾³⁸³⁾ などがあつた。しかし、いずれも一般的とはなつていない。

XXI. マグネシウム

一般的な Mg の定量法としては $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ による重量法³⁸⁴⁾ が標準的なものとなつていゝが、鉄鋼中の Mg はおおむね少量であるから、鉄鋼分析では主として容量法および吸光光度法で定量されている。

容量法では MgNH_4PO_4 の沈殿を生成させ、これを分別後 HCl 標準液で滴定する方法³⁸⁵⁾、 Mg -オキシソルブを Br_2 滴定による方法³⁸⁶⁾ などが従来多く利用されていゝ。しかし、最近キレート滴定法が鉄鋼分析にも応用されこの方法が普及している。

この方法では Fe その他を MIBK で抽出分離し、残

る妨害成分を NH_4OH で水酸化物として分離したのち、 Cu 、 Mn などを KCN で隠蔽し、 EBT を指示薬として EDTA 標準液で滴定する方法³⁸⁷⁾ が最も広く利用されており、改定された $\text{JIS}^{388)}$ にもこの方法が従来の Br_2 滴定法に代つて採用された。

その他、 Fe その他の分離に酢酸ブチルを用いる方法³⁸⁹⁾、磁気水銀陰極電解法による方法³⁹⁰⁾、セルローズ層を通す方法³⁹¹⁾ などが報告されている。

滴定のさい用いる指示薬については $\text{PAN}^{392)}$ 、ネオトリリン³⁹³⁾ その他多くのものが使用されているが、上記の諸法ではすべて EBT が用いられている。

Mg の吸光光度定量に用いる呈色試薬には、オキシソルブ、チタンエロー、チアゾールエロー、ブリリアントエロー、クロムシアニン R 、 EBT 、キシリジルブルーなどがあつた。これらのうち、鉄鋼分析にはチタンエロー³⁹⁴⁾、キシリジルブルー³⁹⁵⁾ およびオキシソルブが多く用いられている。

チタンエロー法³⁹⁶⁾ ではアルカリ性溶液において、 Fe を $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ とし Mg を沈殿させ分離したのち、チタンエローで呈色させる。また、 Fe その他から Mg を分離するのに、磁気水銀陰極電解法、エーテル分離法、イオン交換樹脂法など利用できる。しかし、いずれにしても操作が繁雑であるから現在ではあまり利用されていない。

キシリジルブルー法³⁹⁷⁾ では Fe その他を磁気水銀陰極電解法で分離したのち、 Mg をキシリジルブルーで呈色させる。この方法は比較的最近開発されたものであるが、感度が大で、再現性も良好であるため、次第に広く普及しつつあつた。

オキシソルブ法³⁸⁶⁾ は前記チタンエロー法と同様な方法で Fe その他を分離したのち、 Mg のオキシソルブを生成させ、この錯塩中のオキシソルブをスルファニル酸と NaNO_2 で呈色させ、間接的に Mg を定量するもので、以前は $\text{JIS}^{386)}$ にも採用され一般に広く用いられていゝ。しかし、最近他に簡易な方法が開発され、精度的にも若干難点があり、あまり利用されなくなつたので改定された $\text{JIS}^{388)}$ からは削除された。なお、 Mg -オキシソルブをブチルセルソルブの共存においてクロロホルムで抽出し、吸光度を測定する方法³⁹⁸⁾ も試みられている。

XXII. ニオブおよびタンタル

Nb と Ta は天然に相随伴して産出し、その化学的性質もきわめてよく類似しているから、両者の相互分離は容易でない。分離法としては両者のフッ化物の溶解度の差を利用する $\text{MARIGNAC}^{399)}$ の方法と、タンニンを用いる $\text{SCHOELLER}^{400)}$ の方法が古くから有名である。しかし

これらは複雑な操作と長時間を要し、しかし、分離が完全でない。このため種々改良が試みられている⁴⁰¹⁾⁴⁰²⁾があまり成功していない。

そのほか、Nb と Ta のモーリン錯塩の有機溶媒に対する溶解度の差を利用する方法⁴⁰³⁾、フェニルヒ酸を用いる方法⁴⁰⁴⁾、プロピルヒ酸を用いる方法⁴⁰⁵⁾、アクリジンを用いる方法⁴⁰⁶⁾、N-BPHA を用いる方法⁴⁰⁷⁾など数多く報告されている。これらのうちでは N-BPHA 法が注目されているが、いずれも一長一短があり、完全とはいえないようである。

普通重量法によつて定量する場合は、加水分解法により Nb, Ta を沈殿させ、Fe その他から分離し Nb, Ta の含量を求める。しかし、W, Mo, Ti などを含むときは、加水分解法では完全に分離できないから、W, Mo などは Mg 混液による方法⁴⁰⁸⁾で除き、Ti は数回の再沈殿操作を繰返すことによつて除く。なお、分離不完全のときは沈殿中の Ti を吸光光度法により定量し補正する。

また、Nb のみを定量する必要がある場合は、沈殿中の Ta を吸光光度法によつて定量し、含量から差し引く。

JIS⁴⁰⁹⁾でも上記の方法を採用している。その他重量法としては、常法で Fe その他通常の成分を分離したのち、Nb に随伴する Ta および W をイオン交換樹脂で分離し、Nb を酸化物として秤量する方法⁴¹⁰⁾、常法で Nb, Ta を沈殿させ分離したのち、溶媒抽出法で Ta を分離し、Ta のみを定量する方法⁴¹¹⁾、アスコルビン酸存在のもとでタンニンおよびクッペロンにより Nb, Ta を沈殿させ含量を求める方法⁴¹²⁾などが報告されている。

容量法では、Ta については適当な方法がなく、Nb の定量方法として、5 価の Nb を金属 Zn あるいは Cd、または Zn-アマルガムで 3 価に還元し、KMnO₄ 標準液⁴¹³⁾あるいは K₂Cr₂O₇ 標準液⁴¹⁴⁾で滴定する方法が一般に行なわれているが、鉄鋼分析にはほとんど利用されていない。

ただ、最近常法により Nb, Ta を Fe その他から分離したのち、Nb, Ta の沈殿を H₂SO₄ と HF で溶解し、NH₄OH で中和し中性の溶液として、アセトン共存のもとに Zn 溶液を加え、Zn-Nb(Ta) を沈殿させる。この沈殿中の Zn を PAN を指示薬として EDTA 標準液で滴定し、間接的に Nb, Ta の含量を定量する方法⁴¹⁵⁾が報告された。これは初めて Nb, Ta をキレート滴定法により定量したものとして注目されるものと思う。

Nb の吸光光度定量法にはピロガロール法⁴¹⁶⁾⁴¹⁷⁾、ハ

イドロキノン法⁴¹⁸⁾、CNS 法⁴¹⁹⁾、オキシシ法⁴²⁰⁾、H₂O₂ 法⁴²¹⁾などがあり、Ta についてはピロガロール法⁴¹⁶⁾⁴¹⁷⁾、H₂O₂ 法⁴²¹⁾、カテコール法⁴²²⁾などがある。

これらのうち、鉄鋼分析では Nb, Ta ともピロガロール法が最も広く用いられ、JIS⁴⁰⁹⁾にも規格法として採用されている。ピロガロールは pH 6.5~7.5 で Nb と pH 2.1 で Ta とそれぞれ反応し最高の呈色を示し、pH の調節だけで Nb, Ta 共存のもとに分別定量が可能である。

ハイドロキノン法は感度がよいので最近かなり利用されている⁴²³⁾が、濃 H₂SO₄ 溶液で呈色させるので取扱いが不便であり、W, Ti が妨害となる欠点がある。

CNS 法には、アセトン共存のもとに NH₄CSN で呈色させ、その呈色をそのまま測定する方法⁴²⁴⁾、この呈色体を酢酸エチル⁴²⁵⁾、エーテル⁴²⁶⁾などの有機溶媒で抽出する方法などがある。これも鉄鋼分析にかなり利用されている。

そのほか Nb を Nb·PO₄·MoO₃ とし、これを SnCl₂ で還元し生成したモリブデンブルーの呈色を測定し、間接的に鉄鋼中の Nb を定量することも最近試みられている⁴²⁷⁾⁴²⁸⁾。

XXIII. ジルコニウム

Zr は従来 JIS に分析方法が規定されていなかったが、1963年版⁴²⁹⁾では新たに規定され、キシレノールオレンジによる吸光光度法が採用された。

しかし、鉄鋼中の Zr の定量には吸光光度法のほか、重量法および容量法も多く利用されている。

重量法の場合、Zr の沈殿剤には PO₄ 塩、マンデル酸塩、AsO₄ 塩、SeO₂、クッペロンなどがある。

いずれの方法においても、あらかじめ Fe その他を磁気水銀陰極電解法、イオン交換樹脂、抽出法、クッペロンなどで分離したのち、PO₄ 塩法⁴³⁰⁾の場合は酸性溶液から、ZrO(H₂PO₄)₂ を沈殿させ、マンデル酸塩法⁴³¹⁾では同じく酸性溶液から Zr-マンデル酸塩を沈殿させ、AsO₄ 塩法⁴³²⁾ではフェニルヒ酸その他で Zr を沈殿させ、SeO₂ 法⁴³³⁾では HCl 酸性溶液から Zr-SeO₂ を沈殿させ、クッペロン法⁴³⁴⁾では H₂SO₄ 酸性溶液から Zr を沈殿させ、それぞれ沈殿を乾燥あるいは強熱して秤量する。

これらの方法のうちでは、PO₄ 塩法とマンデル酸塩法が多く利用されている。マンデル酸による Zr の沈殿はかさ高で汙過洗浄が容易であり、最近はこの方法が広く用いられているようであるが、PO₄ 塩のほうが精度的にすぐれているという報告⁴³⁵⁾がある。また、鑄鉄中の 0.1

%以上の Zr の定量には PO_4 塩法のほうが、良い結果が得られるとも報告⁴³⁶⁾されている。

Zr の容量法には適当なものがなく、鉄鋼分析ではほとんど行なわれていない。ただ最近 Ferro Zr 中の Zr の定量法として2つの方法が発表された。

その1つキレート滴定法⁴³⁷⁾で、クッペロン-エーテル抽出法で Fe その他を分離したのち、過剰の EDTA 標準液を加え、pH 3 の溶液において PAN を指示薬として過剰の EDTA を Cu 標準液で逆滴定する。他の1つ⁴³⁸⁾は Zr を含む H_2SO_4 酸性溶液にエーテルを加えて振りまぜながら、クッペロン標準液でエーテル層が黄色に着色するまで滴定する。これらのうちでは前者が再現性が良好で実用性がある。

Zr の呈色試薬には実に数多くのものがあるが、現在鉄鋼中の Zr の吸光光度定量に利用されているのは、前記のキシレノールオレンジ⁴³⁹⁾⁴⁴⁰⁾のほかアリザリン S⁴⁴¹⁾⁴⁴²⁾、キナリザリン⁴⁴³⁾⁴⁴⁴⁾、P-ジメチルアミノアゾフェニルヒ酸⁴⁴⁵⁾、クロラニル酸⁴⁴⁶⁾、ピロカテコールバイオレット⁴⁴⁶⁾⁴⁴⁷⁾、ソロクロムバイオレット R⁴⁴⁸⁾などである。

BABKO⁴⁴⁹⁾は従来の Zr の呈色試薬について比較検討した結果、キシレノールオレンジが最もすぐれているとしている。事実この方法は妨害成分が少なく再現性も良好であり、感度も鋭敏である。したがって、JIS⁴²⁹⁾にも採用され、現在最も広く利用されている。

キシレノールオレンジ法では、Zr が微量のときはクッペロンで Fe の大部分を分離したのち、多量のときは Fe をチオグリコール酸で隠蔽したのち、希薄な H_2SO_4 酸性溶液から呈色させるのが普通であるが、酸の濃度が大きくなると Fe がキシレノールオレンジと反応しなくなる事実を利用して、1N 程度の HClO_4 溶液において多量の Fe 共存のまま呈色させる簡易な方法が発表⁴⁵⁰⁾されている。

その他の方法はいずれも妨害成分が多く、これを除去するために複雑な操作と長時間を要する欠点がある。ただキナリザリン法⁴⁴⁴⁾において Fe を EDTA で隠蔽し Fe 共存のまま呈色させる迅速な方法があるが、感度が鈍く精度がやや劣る。

文 献

- 1) J. WIRTZ: Stahl u. Eisen, 33 (1913), p. 449
- 2) 蒔田: 鉄と鋼, 12 (1926), p. 622
- 3) JIS G 1211 (1954)
- 4) J. R. CAIN, L. C. MAXWELL: J. Ind. Eng. Chem., 11 (1919) p. 852
- 5) 和田: 学振報告, 19委 6164 (1961)
- 6) 安富, 井樋田: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 294
- 7) 若松: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 528
- 8) 斎藤, 福塚: 学振報告, 19 委 5215 (1958)
- 9) 西里, 近藤: 学振報告, 19 委 6997 (1962)
- 10) 近藤, 細谷, 佐藤: 学振報告, 19 委 6846 (1962)
- 11) JIS G 1211 (1963)
- 12) M. H. KALINA, T. L. JASEPH: Blast Furnace & Steel Plant, 27 (1939) p. 347
- 13) T. D. YANSEN: TRANS. Am. Electrochem. Soc., 37 (1920) p. 227
- 14) 池上, 神森, 天野: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 621
- 15) 後藤, 渡辺, 鈴木: 分析化学, 6 (1957), p. 650
- 16) 田上, 松葉: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 364
- 17) 里井, 川村, 安井: 学振報告, 19 委 6494 (1961)
- 18) N. M. PAPOVA, L. V. ZASLAVSKAYA: Zavod. Lab., 24 (1958), p. 26
- 19) 向江脇: 分析化学, 9 (1960), p. 427
- 20) P. ENGHAG: Jernkont. Ann., 136(1952), p. 113
- 21) 向江脇, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1598
- 22) JIS G 1212 (1958)
- 23) J. A. McHARD, et alii: Anal. Chem., 20 (1948), p. 325
- 24) A. K. MAJUMDAR, S. Banerjee: Anal. Chim. Acta, 13 (1955), p. 424
- 25) D. C. FILIPOV: Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 13 (1960), p. 543
- 26) C. G. WESTWOOD: Metallurgia, 62 (1960), p. 227
- 27) L. C. PASZTOR: Anal. Chem., 33 (1961), p. 1270
- 28) 後藤, 柿田: 鉄と鋼, 29 (1943), p. 542
- 29) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956), p. 44~46 (丸善)
- 30) JIS G 1312 (1960)
- 31) D. F. BOLTZ, M. G. MELLON: Anal. Chem., 19 (1947), p. 873
- 32) 後藤, 柿田: 金属学会誌, 15 (1951), p. 448
- 33) B. D. HOLT: Anal. Chem., 32 (1960), p. 124
- 34) H. G. SHORT, A. I. WILLIAMS: Analyst, 83 (1958), p. 624
- 35) JIS G 1213 (1963)
- 36) E. B. SANDELL, et alii: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7 (1936), p. 256
- 37) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956) p. 66~78; 348~356 (丸善)
- 38) J. VOLHARD: Chem. News, 40 (1879), p. 207
- 39) 若松: 分析化学, 5 (1956), p. 169
- 40) R. PRIBIL, M. KAPANICA: Chemist Analyst, 48 (1959), p. 35
- 41) 蔭山: 学振報告, 19委 6336 (1961)
- 42) D. G. DAVIS: Anal. Chem., 31 (1959), p. 1460
- 43) J. J. LINGANE, R. KARPLUS: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18 (1946), p. 191
- 44) H. SCHRÖDER: Metal, 9 (1955), p. 100

- 45) A. R. TOURKY, et alii: *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957), p. 151
- 46) H. SPECKER, H. HARTKAMP: *Z. anal. Chem.*, 145 (1955), p. 260
- 47) H. H. WILLARD, L. H. GREATHOUSE: *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917), p. 2366
- 48) R. L. PREMLYNK: *Trudy Odessk Gosudarst Univ. in I. I. Mechnikova, Sbronik Khim. Fak.*, 4 (1954), p. 83
- 49) W. C. PURDY, D. N. HUME: *Anal. Chem.*, 27 (1955), p. 256
- 50) 道野, 守永, 野村, 中川: *分析化学*, 7 (1958), p. 25
- 51) JIS G 1214
- 52) 学振編: *鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 419 (丸善)
- 53) 若松: *分析化学*, 6 (1957), p. 579
- 54) 入谷, 田中: *分析化学*, 9 (1960), p. 1
- 55) JIS G 1320 (1960)
- 56) E. C. PIGOTT: "Ferrous Analysis", (1953) p. 395 (Chapman & Hall)
- 57) 木羽, 浦: *日化*, 76 (1956), p. 520
- 58) C.H.R. GENTRY, L. G. SCHERRINGTON: *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 (1946) p. 90
- 59) U. T. HILL: *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1496
- 60) 若松: *鉄と鋼*, 43 (1957), p. 1325
- 61) 後藤, 柿田: *学振報告*, 19 委 2238 (1951)
- 62) 石橋, 田伏: *分析化学*, 8 (1959), p. 588
- 63) 浦: *分析化学*, 7 (1958), p. 420
- 64) 吉野, 小野寺: *学振報告*, 19 委 5041 (1958)
- 65) W.M. MURRAY, et alii: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10 (1938), p. 1
- 66) H. C. BAGHURST, V. J. NORMAN: *ANAL. Chem.*, 27 (1955), 1010
- 67) 北川, 柴田: *金属学会誌*, 23 (1959), p. 215
- 68) C. REINHARDT: *Stahl u. Eisen*, 26 (1906), p. 799
- 69) M. S. BUDD, H. A. Bewick: *Anal. Chem.*, 24 (1952), p. 1536
- 70) C. L. LUKE: *ibid.*, 31 (1959), p. 1393
- 71) 木羽, 他: *Bull. Chem. Soc., Japan*, 28 (1955), p. 641
- 72) H. W. STONE, J. L. FORSTNER: *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957), p. 1840
- 73) L. P. Pepkowitz, E. L. SHIRLEY: *Anal. Chem.*, 23 (1951), 1709
- 74) E. FIELD, C. S. OLDACH: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946), p. 665
- 75) 北川, 柴田: *分析化学*, 7 (1958), p. 181
- 76) J. W. FULTON, R. E. FRYXELL: *Anal. Chem.*, 31 (1959), p. 401
- 77) R. C. ROONEY, F. SCOTT: *J. Iron & Steel Inst. (U. K.)*, 195 (1960), p. 417
- 78) JIS G 1215 (1963)
- 79) 後藤, 渡辺, 鈴木: *金属学会誌*, 22 (1958), p. 233
- 80) W. R. HALL, R. SCHOLEY: *Metallurgia*, 64 (1961), p. 97
- 81) L. E. HIBBS, D. H. WILKINS: *Anal. Chim. Acta*, 20 (1959), p. 344
- 82) JIS G 1215 (1958)
- 83) 向江脇: *分析化学*, 9 (1960), p. 774
- 84) K. R. MIDDLETON: *Analyst*, 87 (1962), p. 444
- 85) 先浜: *分析化学*, 6 (1957), p. 439
- 86) 若松, 市瀬: *分析化学*, 10 (1961), p. 231
- 87) L. H. TSCHUGAEFF: *Z. anorg. Chem.*, 46 (1905), p. 144
- 88) T. MOORE: *Chem. News*, 59 (1889), p. 160, 292
- 89) 学振編: *鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 132~159 (丸善)
- 90) JIS G 1216 (1963)
- 91) J. DOLEZAL, et alii: *Chem. Listy*, 51 (1957), p. 880
- 92) H. FLASCHKA: *Microchem. Acta*, 39 (1952), p. 38
- 93) 若松: *学振報告*, 19 委 6636 (1962)
- 94) R. PRIBIL, M. KOPANICA: *Chemist Analyst*, 48 (1959), p. 66
- 95) E. LASNER, et alii: *Z. anal. Chem.*, 165 (1959), p. 88
- 96) L. L. LEWIS, W. A. STRAUB: *Anal. Chem.*, 32 (1960), p. 96
- 97) M. D. COOPER: *ibid.*, 23 (1951), p. 875
- 98) 神森: *金属学会誌*, 20 (1956), p. 255
- 99) 北川, 柴田: *分析化学*, 7 (1958), p. 284
- 100) M. Y. SHAPIRO: *Zhur. Anal. Khim.*, 14 (1959), p. 365
- 101) L. FARADY, J. JANOSI: *Magyar kem. Folyoirat*, 63 (1957), p. 19
- 102) P. C. CHRISTOPHER, H. W. HAMME: *Appl. Spectroscopy*, 13 (1959), p. 7
- 103) 須藤: *日化*, 72 (1951), p. 817
- 104) 栗田: *学振報告*, 19 委 4754 (1957)
- 105) JIS G 1217 (1963)
- 106) M. PHILIP: *Stahl u. Eisen*, 27 (1907), p. 1164
- 107) 若松: *学振報告*, 19 委 2611 (1952)
- 108) 学振編: *鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 163 ~193 (丸善)
- 109) 若松: *学振報告*, 19 委 3523 (1954)
- 110) F. F. AGAFONOV: *Zavod. Lab.*, 21 (1955) p. 1311
- 111) 北川, 柴田: *分析化学*, 7 (1954), p. 619
- 112) J. HANAK: *Hutnické Listy*, 15 (1960), p. 217
- 113) V. F. BARKOVSKII: *Zhur. Anal. Khim.*, 13 (1958), p. 682
- 114) B. KYSIL: *Hutnické Listy*, 16 (1961), p. 590
- 115) G. P. ROWLAND: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939), p. 442

- 116) 神森, 向江脇, 大羽: 学振報告, 19 委 2470 (1952)
- 117) L. SINGER, W. A. CHAMBERS: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16 (1949), p. 507
- 118) S. A. KATZ, et alii: *Anal. Chim. Acta*, 25 (1961), p. 193
- 119) J. P. MCKAVENEY, H. FREISER: *Anal. Chem.*, 30 (1958), p. 1965
- 120) 溝口: 分析化学, 5 (1956), p. 452
- 121) 北川: 神戸大学教育研究集録, No. 15 (1957), p. 19
- 122) A. I. CHERKESOV, et alii: *Trudy Astrakha-nsk Tekh. Inst. Rybn. Prom. Khozyaist.*, (1958), p. 132
- 123) N. M. KRAUSTSOVA: *Trudy Komiss. Anal. Khim., Akad. Nauk. USSR*, 8 (1958) p. 161
- 124) J. STABRYN: *Hutnické Listy*, 15 (1960), p. 302
- 125) V. T. ATHAVALE, et alii: *ISI Bull.*, 12 (1960), p. 76
- 126) H. B. KNOWELES: *N.B.S. Journal of Research*, 9 (1932) p. 1
- 127) JIS G 1218 (1963)
- 128) JIS G 1317 (1959)
- 129) 斎藤: 分析化学, 5 (1956), p. 153
- 130) 遠藤, 東森: 学振報告, 19 委 6852 (1962)
- 131) E. MÜLLER: *Z. anal. Chem.*, 96 (1935), 173
- 132) P. KLINGER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 8 (1935) p. 433
- 133) 野田: 電気製鋼, 16 (1940), p. 543
- 134) H. BRINTZINGER, W. SCHIEFERDECKER: *Z. anal. Chem.*, 78 (1929), p. 110
- 135) L. C. HURD, H. O. ALLEN: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7 (1935), p. 396
- 136) 前川: 日金属分科報, 5C (1952), p. 48
- 137) 前川, 加藤: 学振報告, 19 委 7194 (1963)
- 138) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956) p.202 (丸善)
- 139) L. J. WRANGELL, et alii: *Anal. Chem.*, 27 (1955), p. 1966
- 140) 神森: 学振報告, 19 委 4848 (1957)
- 141) J. E. WELLS, R. PEMBERTON: *Analyst*, 72 (1947), p. 185
- 142) L. PENNEC, et alii: *Chim. Anal.*, 38(1956), p. 94
- 143) F. G. ZHAROVSKII, E. F. GAVRLOVA: *Zavod. Lab.*, 23 (1957), p. 143
- 144) 須藤: 日化, 77 (1956), p. 1446
- 145) F. L. CHAN, R. W. MOSHIER: *Talanta*, 3 (1960), p. 272
- 146) A. H. BLACK, J. D. BONFIGLIO: *Anal. Chem.*, 33 (1961), p. 431
- 147) 溝口: 分析化学, 6 (1957), p. 376
- 148) 川畑, 望月, 梶山: 分析化学, 8 (1959), p. 25
- 149) 西田, 楠元: 学振報告, 19 委 4369 (1956)
- 150) 黒部, 寺田, 田島: 分析化学, 11 (1962), p. 767
- 151) JIS G 1219 (1963)
- 152) 栗田: 学振報告, 19 委 3933 (1955)
- 153) *British Standard*, 1121, Part. 14 (1956)
- 154) 北川, 柴田: 分析化学, 4 (1955), p. 358
- 155) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956), p. 99 ~128 (丸善)
- 156) H. BARNES: *Analyst*, 71 (1946), p. 578
- 157) L. J. A. HAYWOOD, P. SUTCLIFFE: *ibid.*, 81 (1956), p. 651
- 158) H. J. GRAEBNER: *Z. anal. Chem.*, 182 (1961) p. 401
- 159) L. N. LAPIN, N. V. REIS: *Zhur. Anal. Khim.*, 13 (1958), p. 426
- 160) 後藤, 塩川, 渡辺: 金属学会誌, 14 (1950), p. 44
- 161) 米崎: 金属学会誌, 16 (1952), p. 46
- 162) 田島, 黒部: 分析化学, 9 (1960), p. 801
- 163) P. H. SCHOLES: *Analyst*, 86 (1961), p. 116
- 164) 神森, 池田: 金属学会誌, 23 (1959), p. 100
- 165) JIS G 1220 (1963)
- 166) V. V. STEPIN, E. V. SILAEVA: *Zavod. Lab.*, 21 (1955), p. 149
- 167) R. DAMS, J. HOSTE: *Talanta*, 8 (1961), p.664
- 168) *ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals*, (1956), p. 118
- 169) 宇野: オキシシンによる金属分析法, (1941), p. 85
- 170) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956), p. 195, 393 (丸善)
- 171) 若松: 分析化学, 5 (1956), p. 347
- 172) S. HALBERSTADT: *Z. anal. Chem.*, 94 (1932), p. 86
- 173) 川畑, 他: 学振報告, 19 委 6999 (1962)
- 174) G. BOGEITZKI: *Z. anal. Chem.*, 114 (1938), p. 170
- 175) F. FEIGL, P. KRUMHOLY: *Angew. Chem.*, 45 (1932), p. 674
- 176) B. BAGSHAW, R. J. TRUMAN: *Analyst*, 72 (1947), p. 189
- 177) 村田, 山内: 日化, 77 (1956), p. 1259
- 178) A. F. NEMIROVSKAYA, V. I. PETRASHN: *Nauch. Trudy, Novocherkas Politekh. Inst.*, 26 (1955), p. 237
- 179) 後藤, 柿田, 鈴木: 金属材料の光度定量法, (1956), p. 89 (丸善)
- 180) 後藤, 柿田: 金属学会誌, 25 (1961), p.341
- 181) C. E. CROUTHAMBL, C. E. JOHNSON: *Anal. Chem.*, 26 (1954), p. 1284
- 182) 後藤, 鈴木, 細谷: 学振報告, 19委4950 (1958)
- 183) 西田, 楠元: 学振報告, 19委4831 (1957)
- 184) 石丸: 金属学会誌, 8 (1944), p. 32, 75
- 185) JIS G 1221 (1963)
- 186) 若松: 分析化学, 5 (1956), p. 84

- 187) G. S. DESMUK: *Chem. Ber.*, **88**(1955), p. 615
188) 田中: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **27** (1954), p. 10
189) 荒川, 稻永: 学振報告, 19 委 6640 (1962)
190) *British Standard*, 1121, Part 27 (1952)
191) B. E. JABOULAY: *Chim. Anal.*, **41** (1959), p. 185
192) 大井, 宮下: 富山大工報, **12** (1961), p. 65
193) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, (1952), p. 245 (日刊工業新聞)
194) 学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説, (1956), p. 210, 412 (丸善)
195) G. LELIAERT, et alii: *Talanta*, **1** (1958), p. 369
196) L. S. STUDENSKAYA, O. A. SONGINA: *Zavod. Lab.*, **28** (1960), p. 1102
197) 今里, 松本: 学振報告, 19 委 4989 (1957)
198) J. MEYER, A. PAWLETTA: *Z. anal. Chem.*, **69** (1926), p. 15
199) E. J. VANGHAN: *J. Iron Steel Inst. (U.K.)*, (1947), p. 155
200) 池上, 神森: 分析化学, **1** (1952), p. 77
201) E. R. WRIGHT, M. G. MELLON: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **9** (1937), p. 951
202) 北川, 柴田: 分析化学, **7** (1958), p. 624
203) Z. GREGOROWICZ: *Z. anal. Chem.*, **175**(1960), p. 161
204) R. M. SHERWOOD, F. W. CHAPMAN: *Anal. Chem.*, **27** (1955), p. 88
205) S. C. SHOME: *ibid.*, **23** (1951), p. 1186
206) D. E. RYAN: *Analyst*, **85** (1960), p. 569
207) 後藤, 柿田: 学振報告, 19委6157 (1961)
208) 前川, 海老原, 角地: 学振報告, 19委6158(1961)
209) JIS G 1221 (1958)
210) N. A. TALVITE: *Anal. Chem.*, **25** (1953), p. 604
211) 須藤: 日化, **72** (1951), p. 817
212) F. D. SNELL, C. T. SNELL: "Colorimetric Methods of Analysis", (1951) p. 458
213) 平野, 深沢: 分析化学, **4** (1955), p. 616
214) F. W. STATEN, E.W.D. HUFFMAN: *Anal. Chem.*, **31** (1959), p. 2003
215) 若松: 分析化学, **9** (1960), p. 284
216) C. G. NESTLER, M. NOBIS: *Z. anal. Chem.*, **167** (1959), p. 81
217) F. M. WRIGHTOM: *Anal. Chem.*, **21** (1949), p. 1543
218) 若松: 分析化学, **6** (1957), p. 273
219) W. V. STACKELBERG, et alii: *Forschungsberichte, Jech. Mitt. Krupp Eisen*, **2** (1939), p. 59
220) M. ILINSKY: *Chem. Ber.*, **17** (1884), p. 2592
221) JIS G 1222 (1963)
222) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, (1952), p. 264 (日刊工業新聞)
223) 堂谷: 学振報告, 19 委 2508 (1952)
224) H. A. LAITINEN, L. W. BURDET: *Anal. Chem.*, **23** (1951), 1268
225) P. DICKENS, G. MAASEN: *Arch. Eisenhüttenw.*, **9** (1936), p. 487
226) 関口, 町井, 岩井: 学振報告, 19委4149 (1956)
227) H. KIRTCHIK, et alii: *Analyst*, **86** (1961), p. 188
228) K. SZMIDT, J. WEBER: *Prace Inst. Mechaniki*, **6** (1957), p. 71
229) F. VYDRA, R. RRIBIL: *Hutnické Listy*, **15** (1960), p. 476
230) 若松: 分析化学, **6** (1957), p. 426
231) L. L. LEWIS, W. A. STRAUB: *Anal. Chem.*, **32** (1960), p. 96
232) D. H. WILKINS, L. E. HIBBS: *Anal. Chim. Acta*, **20** (1959), p. 427
233) H. S. KLOASTER: *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921), p. 736
234) F. W. HAYWOOD, A.A.R. WOOD: *J. Soc. Chem. Ind.*, **62** (1943), p. 37
235) 若松: 分析化学, **8** (1959), p. 830
236) G. GRANE, et alii: *Angew. Chem.*, **71** (1959), p. 28
237) 平野, 他: 分析化学, **10** (1961), p. 326
238) F. COGAN: *Anal. Chem.*, **32** (1960), p. 92
239) G. BOGATZKI: *Arch. Eisenhüttenw.*, **17** (1943), p. 125
240) A. D. MELAREN, K. B. WHETSEL: *Anal. Chem.*, **20** (1948), p. 1209
241) R. S. YOUNG, A. J. HAU: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18** (1946), p. 265
242) 後藤, 柿田: 学振報告, 19 委 5322 (1959)
243) C. U. WETLESEN: *Anal. Chim. Acta*, **16** (1957), p. 268
244) 栗田: 学振報告, 19 委 5967 (1960)
245) E. BOYLAND: *Analyst*, **71** (1946), p.230
246) R. C. ROONY: *Metallurgia*, **58** (1958), p. 208
247) L. J. CLARK: *Anal. Chem.*, **30** (1958), p.1153
248) H. BARON: *Z. anal. Chem.*, **140** (1953), p. 173
249) 細田, 東出: 学振報告, 19委5191 (1958)
250) R. WYNDAELE, F. VERBECK: *Bull. Soc. Chim., Belg.*, **65** (1956), p. 753
251) D. MONNIER, et alii: *Anal. Chim. Acta.*, **23** (1960), p. 577
252) J. VOGEL, et alii: *Helv. Chim. Acta.*, **43** (1960), p. 1254
253) A. A. NOYES, N. H. FURMAN: "Scotts Standard Methods of Chemical Analysis", 4Ed. vol. 1, p. 319
254) JIS G 1223 (1963)
255) JIS G 1319 (1960)
256) 若松: 鉄と鋼, **44** (1958), p. 1197
257) J. O. PAGE, A. B. GAINER: *Anal. Chem.*,

- 31 (1959), p. 1399
- 258) B. BIBBER, Z. VECERA: *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961), p. 2081
- 259) R. SCHWARTZ: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 210 (1933), p. 303
- 260) M. ZEIGLY, O. Glemser: *Z. anal. Chem.*, 139 (1953), p. 92
- 261) C. M. JOHNSON: *Iron Age*, 157 (1946), p. 66
- 262) W. KOCH, H. PLOUM: *Arch. Eisenhüttenw.*, 24 (1953), p. 393
- 263) 後藤, 柿田, 並木: *日化*, 78 (1957), p. 373
- 264) E. HINESS, D. F. BOLTZ: *Anal. Chem.*, 24 (1952), p. 947
- 265) J. H. YOE, A. R. ARMSTRONG: *ibid.*, 19 (1947), p. 100
- 266) JIS G 1223 (1958)
- 267) 後藤, 柿田, 鈴木: 金属材料の光度定量法, (1956), p. 90 (丸善)
- 268) 川野, 後藤: 学振報告, 19委5981 (1960)
- 269) V. T. ATHAVALA, et alii: *Anal. Chim. Acta*, 23 (1960), p. 438
- 270) W. F. PICKERING: *ibid.*, 12 (1955), p. 436
- 271) ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals, (1960), p.148, 212
- 272) JIS G 1224 (1963)
- 273) JIS G 1224 (1958)
- 274) H. FLASCHKA, H. ABDINE: *Chemist Analyst*, 45 (1956), p. 58
- 275) 柿田, 横山: *分析化学*, 2 (1953), p. 106
- 276) N. STRAFFORD, P. F. WYATT: *Analyst*, 72 (1947), p. 54
- 277) 後藤, 柿田, 細谷: *金属学会誌*, 24 (1960), p. 32
- 278) L. C. JKENBERRY, A. THOMAS: *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1806
- 279) U. T. HILL: *ibid.*, 31 (1959), p. 429
- 280) P. H. SHOLES, D. V. SMITH: *Analyst*, 83 (1958), p. 615
- 281) 若松: *金属学会誌*, 24 (1960), p. 233
- 282) M. JEAN: *Anal. Chim. Acta.*, 10 (1954), p. 526
- 283) A. D. HORTON, P. F. THOMSON: *Anal. Chem.*, 28 (1956) p. 1326
- 284) JIS G 1225 (1954)
- 285) 小林: 学振報告, 19 委 5224 (1958)
- 286) 若松: *鉄と鋼*, 43 (1957), p. 565
- 287) 森本: *鉄と鋼*: 42 (1956), p. 790
- 288) 柿田: *金属学会誌*, 9 (1945), p. 5
- 289) 後藤, 柿田: 学振報告, 19 委 7109 (1963)
- 290) 千葉: 学振報告, 19 委 6648 (1962)
- 291) A. CERNY: *Hutnické Listy*, 13 (1958), p. 715
- 292) 柿田: *金属学会誌*, 8 (1944), p. 451
- 293) W. F. HILLEBRAND, G. E. LUNDELL: "Applied Inorganic Analysis", (1953) (J. Wiley & Sons, Inc)
- 294) JIS G 1316 (1958)
- 295) E. RIEGLER: *Bull. Acad. Sci. Roumanine*, 2 (1935), p. 272
- 296) BETTENDORFF: *Z. anal. Chem.*, 9 (1870), p. 105
- 297) 学振編: *鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 223 522 (丸善)
- 298) JIS G 1225 (1963)
- 299) 瀬川, 寺山, 土田: 学振報告, 19委 6435 (1961)
- 300) 田中: *分析化学*, 9 (1960), p. 700
- 301) 平野, 石井: *分析化学*, 2 (1953), p. 28
- 302) 浅岡: *分析化学*, 8 (1957), p. 774
- 303) ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals, (1950), p. 140
- 304) J. KIMMNER, B. MERIKANTS: *Chemist Analyst*, 41 (1952) 4
- 305) 池上, 他: *分析化学*, 5 (1956), p. 379
- 306) JIS G 1226 (1963)
- 307) 学振編: *鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 236 (丸善)
- 308) 川村: *扶桑金属誌*, 3 (1951), p. 32
- 309) *British Standard*, 1121, Part 20 (1961)
- 310) 若松: *分析化学*, 11 (1962), p. 1151
- 311) 後藤, 柿田: *金属学会誌*, 16 (1953), p. 560
- 312) JIS G 1226 (1958)
- 313) 小島: *分析化学*, 6 (1957), p.139
- 314) 塚田, 大井: 学振報告, 19 委 4719 (1957)
- 315) 前川, 他: 学振報告, 19委 6147 (1960)
- 316) 若松: *金属学会誌*, 21 (1957), p. 450
- 317) 若松: *分析化学*, 9 (1960), p. 858
- 318) 渡辺: *釜石技報*, 10 (1961), p. 79
- 319) I. JANOUSEK, K. STUDIAR: *Hutnické Listy*, 16 (1961), p. 506
- 320) 舟阪, 土居: 学振報告, 19 委 6302 (1961)
- 321) *分析化学会編: 分析化学便覧*, (1961), p. 411 (丸善)
- 322) JIS G 1227 (1963)
- 323) J. A. GAUTIER, P. PIGNARD: *Z. anal. Chem.*, 135 (1952), p. 417
- 324) 若松: *分析化学*, 9 (1960), p. 22
- 325) *分析化学会編: 新分析化学講座*, 第8卷, (1959), p. 40 (共立出版)
- 326) 若松: *鉄と鋼*, 48 (1962), p. 1524
- 327) W. H. CHAPIN: *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1908), p. 1961
- 328) E. T. FOOTE: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4 (1932), p. 39
- 329) J. R. MARTIN, J. R. HAYES: *Anal. Chem.*, 24 (1952), p. 182
- 330) R. PRIBIL, L. WÜNSCH: *Chem. Listy*, 46 (1952), p. 337
- 331) 飯沼, 吉森: *分析化学*, 9 (1960), p. 826
- 332) 国安: 学振報告, 19 委 4858 (1957)
- 333) O. BORCHERT, et alii: *Talanta*, 2 (1959), p. 387

- 334) JIS G 1227 (1954).
335) L. PASZTOR, J. D. BODE: *Anal. Chem.*, 32 (1960), p. 1530
336) L. DUCRET: *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957), p. 213
337) I. A. BLYUM, et alii: *Zavod. Lab.*, 27 (1961), p. 644
338) A. K. BABKO, P. V. MARCHENKO: *ibid.*, 26 (1960), p. 1202
339) L. PASZTOR, J. D. BODE, O. FERNANDO: *Anal. Chem.*, 32 (1960), p. 277
340) R. D. SRIVASTAVA, et alii: *ibid.*, 34 (1962), p. 209
341) W. T. DIBLE, et alii: *ibid.*, 26 (1954), p. 418
342) 若松: *分析化学*, 7 (1958), p. 372
343) C. L. LUKE, S. S. FLASCHEN: *Anal. Chem.*, 30 (1958), p. 1406
344) 若松: *分析化学*, 7 (1958), p. 309
345) C. FELDMAN: *Anal. Chem.*, 33 (1961), p. 1916
346) 土屋: *分析化学*, 8 (1959), p. 723
347) J. CALMETTES, H. GUINOT: *Rev. Mét.*, 57 (1960), p. 925
348) S. M. GNUCHEV: *Sb. Tr. Tsent. Nauchn. Issled. Inst. Chernoi. Mét.*, 132 (1960), p. 135
349) 井樋田: *分析化学*, 8 (1959), p. 786
350) 関本, 松本: *日新製鋼技報*, 3 (1960), p. 50
351) 若松: *金属学会誌*, 20 (1956), p. 449
352) JIS G 1228 (1963)
353) JIS G 1228 (1957)
354) 永岡, 山崎: *学振報告*, 19委 4729 (1957)
355) 後藤, 他: *学振報告*, 19委 4728 (1957)
356) H. G. STALEY, H. J. SVEC: *Anal. Chim. Acta*, 21 (1959), p. 289
357) P. KLINGER, U. KOCK: *Jeck: Mett. Krupp.*, 5 (1937) p. 61
358) 後藤, 柿田, 鈴木: *金属材料の光度定量法*, (1956) p. 101 (丸善)
359) E. PENNA: *ABM. Bol. Ass. Basil Metais, Sao Paulo*, 15 (1959), p. 449
360) M. R. CRISMER: *Bull. Soc. Chem. Biol.*, 19 (1937), p. 1000
361) 柿田: *金属学会誌*, 9 (1947), p. 35
362) 柿田, 並木: *学振報告*, 19委 7183 (1963)
363) 鎌田, 佐藤: *学振報告*, 19委 4641 (1957)
364) JIS G 1229 (1963)
365) *British Standard*, 1121, Part 41 (1960)
366) S. MEYER, O. G. OTHMAR: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 677
367) H. A. NICOLAS: *Chim. Anal.*, 41 (1959), p. 23
368) 本多, 足立: *鉄と鋼*, 45 (1959), p. 1065
369) 若松, 市瀬: *学振報告*, 19委 6977 (1962)
370) 若松: *Trans. JIM*, 3 (1962), p. 27
371) 久田, 他: *分析化学*, 9 (1960), p. 87
372) G. H. BUSH: *Analyst*, 79 (1954), p. 697
373) J. F. W. TERTOOLEN, et alii: *Z. anal. Chem.*, 167 (1959) p. 401
374) L. G. BRICKER, K. L. PROCTOR: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945), p. 511
375) S. MEYER, O. G. KOCH: *Arch. Eisenhüttenw.*, 31 (1960), p. 711
376) 吉森, 平野: *分析化学*, 3 (1954), p. 470
377) 太田, 森: *金属学会誌*, 23 (1959), p. 42
378) 若松: *分析化学*, 5 (1956), p. 509
379) 望月, 三崎: *学振報告*, 19委 3792 (1955)
380) 太田: *分析化学*, 7 (1958), p. 429
381) R. C. ROONEY: *Analyst*, 83 (1958) p. 83
382) 田島, 黒部: *分析化学*, 9 (1960), p. 801
383) P. H. SCHOLES: *Analyst*, 86 (1961), p. 116
384) *学振編: 鉄鋼化学分析全書*, 下巻(1952), p. 360 (日刊工業新聞)
385) *学振編: 鉄鋼迅速分析法付解説*, (1956), p. 300 (丸善)
386) JIS G 1230 (1954)
387) 若松: *金属学会誌*, 24 (1960), p. 571
388) JIS G 1230 (1963)
389) R. C. ROONEY, B. CARTER: *J. Res. Brit. Cast Iron Ass.*, 7 (1958), p. 442
390) 松尾, 徳永: *学振報告*, 19委 5545 (1959)
391) K. G. McLAREN: *Anal. Chim. Acta*, 21 (1959), p. 165
392) 若松: *鉄と鋼*, 45 (1959), p. 717
393) J. S. FRITZ, et alii: *Anal. Chem.*, 30(1958), p. 1111
394) J. G. HUNTER: *Analyst*, 75 (1950) p. 91
395) C. K. MANN, J. H. YOE: *Anal. Chem.*, 28 (1956), p. 202
396) 北川, 相本: *学振報告*, 19委 3087 (1953)
397) 池上, 神森, 実松: *分析化学*, 7 (1958), p. 641
398) C. L. LUKE, M. E. CAMPBELL: *Anal. Chem.*, 26 (1954), p. 1778
399) J. MARIAGNAC: *Ann. Chim. et Phys.*, 8 (1866), p. 5; 9 (1866) p. 249
400) W. R. SCHOELLER: "Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium", (1937), p. 79 (Chapman & Hall)
401) H. WIRTZ: *Z. anal. Chem.*, 122 (1943), p. 88
402) H. B. BHATTACHARYA: *J. Indian Chem. Soc.*, 29 (1952), p. 871
403) B. S. K. RAO, et alii: *Z. anal. Chem.* 160, (1958), p. 351
404) H. FUCKE, J. DAUBLÄNDAR: *Tech Mitt. Krupp Forschungsber.*, 2 (1939), p. 174
405) W. A. DUPRAW: *Anal. Chem.*, 27 (1955), p. 309
406) 若松: *分析化学*, 9 (1960), p. 507
407) R. W. MOSHIER, J. E. SCHWARBERG: *Anal.*

- Chem., 29 (1957), p. 947
- 408) B. BAGSHAW, W. T. ELWELL: J. Soc. Chem. Ind., 66 (1947), p. 398
- 409) JIS G 1231 (1963)
- 410) S. SPAUSZUS, M. HEIMER: Chem. Tech. Ber., 13 (1961), p. 96
- 411) E. GROSSFUSS: Neue. Huette, 6 (1961), p. 181
- 412) A. I. PONOMAREW: Zhur. anal. Khim., 14 (1959), p. 7
- 413) F. J. METZER, C. E. TAYLOR: Z. anal. Chem., 59 (1920), p. 240
- 414) J. B. HEADRIDGE, M. S. TAYLOR: Analyst, 87 (1962), p. 43
- 415) 若松: 分析化学, 9 (1960), p. 587
- 416) N. F. FRIVOSHLYKOV: Khim. Referat. Zhur., 2 (1939), p. 59
- 417) 後藤, 柿田: 金属学会誌, 11 (1948), p. 33
- 418) L. IKENBERRY, et alii: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1340
- 419) G. NORWITZ, et alii: Anal. Chim. acta., 9 (1953), p. 561
- 420) J. L. KASSNER, et alii: Anal. Chem., 27 (1955), p. 492
- 421) H. SCHÄFER, F. SCHULTE: Z. anal. Chem., 149 (1956), p. 73
- 422) B. SARMA, J. GUPTA: J. Indian Chem. Soc., 32 (1955), p. 285
- 423) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, 10 (1961), p. 1016
- 424) C. E. CROUTHAMEL, B. E. HJELTE, C. E. JOHNSON: Anal. Chem., 27 (1955), p. 507
- 425) R. ROSOTTE, E. JAUDON: Chim. Anal., 41 (1959), p. 229
- 426) M. N. BUKSH, D. N. HUME: Anal. Chem., 27 (1955), p. 116
- 427) 向江脇: 分析化学, 8 (1959), p. 219
- 428) S. L. PHILLIPS, I. SHAIN: Anal. Chem., 34 (1962), p. 262
- 429) JIS G 1232 (1963)
- 430) ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals, (1961)
- 431) C. A. KUMINS: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19 (1947), p. 376
- 432) L. MOSER: Monatsh., 45 (1924), p. 323
- 433) M. M. SMITH, C. JAMES: J. Am. Chem. Soc., 42 (1920), p. 1764
- 434) H. A. KAR: Metals & Alloys, 6 (1935), p. 156
- 435) 天野: Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ. Ser., A 11 (1959), p. 296
- 436) H. GREEN: Brit. Cast Iron Research Assoc., 8 (1960), p. 56
- 437) 若松: 分析化学, 7 (1958), p. 578
- 438) 若松: 金属学会誌, 22 (1958), p. 359
- 439) K. L. CHENG: Talanta, 2 (1959), p. 61
- 440) 細田, 東出: 学振報告, 19 委 5808 (1960)
- 441) G. B. WENGERT: Anal. Chem., 24 (1952), p. 1449
- 442) 神森, 向江脇: 学振報告, 19 委 3630 (1955)
- 443) H. A. LIEBHAPSKY, E. H. WINSLOW: J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), 1776
- 444) 若松: 分析化学, 7 (1958) 84
- 445) W. G. HAYES, E. W. JONES: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), p. 603
- 446) R. B. HAHN, J. L. JOHNSON: Anal. Chem., 29 (1957), p. 902
- 447) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 10 (1961), p. 341
- 448) J. Z. KORKISCH: Z. anal. Chem., 176 (1960) p. 403
- 449) A. K. BABKO, V. T. VASILENKO: Ukrain. Khim. Zhur., 26 (1960), p. 514
- 450) 若松: 学振報告, 19 委 6151 (1961)