

## 展 望

## 最近の鉄鋼化学分析法展望\*

若 松 茂 雄\*\*

## Review on the Methods of Chemical Analysis for Iron and Steel

Shigeo WAKAMATSU

## 1. 緒 言

著者はさきに本誌<sup>1)</sup>においてJISの鉄および鋼の分析方法<sup>2)</sup>に規定されていて、日常分析される機会の多い、C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, As, Sn, B, N, Pb, Mg, Nb, Ta および Zr の 23 成分の化学分析方法について、その進歩の状況を報告した。

今回はそれ以外の、鉄鋼中に含有される可能性がありかつ、鉄鋼中のそれぞれの元素についての分析法の研究のある、つぎの諸元素、すなわち、Ag, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Ga, Ge, Hf, K, Li, Na, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Te, Th, U, Y, Zn および希土類元素の、主として鉄鋼中のこれら元素の化学分析法の最近(1966年末まで)の動向を展望し、各位の参考に供することとした。

前回の報告<sup>1)</sup>以来すでに2年余を経過し、その間上記23成分に関する化学分析法の研究も依然として盛んで、内外で新しい勝れた分析方法が数多く発表されている。それらのうち鉄鋼分析に應用され、すでに実用に供されているものだけでも枚挙にいとまがないほどである。したがって、これらの元素のその後の状況についても紹介すべき責務を感じているが、その後、新版鉄鋼化学分析全書<sup>3)</sup>、鉄鋼迅速分析法<sup>4)</sup>などの書籍が発行され、一般的な元素の分析法については、これらの書籍によつて一応その後の状況を窺うことができることと、紙数の制限もあるので今回は省略し、つぎの機会にゆずることとした。

今回記述の対象となつた諸元素は、おおむね鉄鋼中に不純物として微量が含有されるか、あるいは、添加したとしても少量でその効果の發揮できる場合が多く、添加量も少量なのが普通であるから、その分析法の研究も微量分析を対象とし、多くの場合分析方法は吸光光度法が採用されている。しかし、重量法、容量法、炎光光度法も1部で依然利用されており、ポーラログラフ法も次第に適用範囲を拡大しつつある。これら分析法の一般的傾向としては、重量法では、選択性の高い新しい有機沈殿試薬の開発が行なわれる一方、PFHS\*法が定量ならびに分離に一般に広く利用されつつある。容量法では、従来の中和滴定、酸化還元滴定などの研究も行なわれているが、やはりキレート滴定に関する研究が多く、これ

が主流を占めている。吸光光度法では、妨害成分の分離が簡易、迅速に行なわれ、呈色感度もあげられるので、特に微量分析の場合は溶媒抽出法が広く採用されつつある。ポーラログラフ法では、高感度で、しかも、共存成分の影響の少ない交流ポーラログラフ法、ク形ポーラログラフ法などが一般化しつつある。

その他、原子吸光分析法が最近注目され、鉄鋼分析に広く利用されつつある。

日本分析化学会の機関誌、分析化学では毎年12月進歩総説を、また、American Chemical Societyの機関誌Analytical Chemistryでは毎年4月Annual Reviewをそれぞれ増刊として発行し、鉄鋼分析については各誌とも隔年ごとに総説している。しかし、これらはいずれも主として研究者を対象として、一定年度内に発表された文献を羅列的に紹介したもので、いわば索引的なものである。本稿はこれらと異なり、研究者のみならず、一般分析技術者、鉄鋼分析に関心を有する関連部門の技術者その他の読者を対象とし、それぞれの元素の分析法の進歩の状況を歴史的にとらえ、系統的に記述し、読み物としても興味を持てるようにと心掛けた。

しかし、この点はあまり成功していないのではないかと思われる。ご叱正をいただければ幸いである。

なお、機器分析その他を含めた鉄鋼分析全般の動向に関しては、池上<sup>5)</sup>の総説がある。最近の鉄鋼分析の傾向に関心を有する向きには参考になると思う。

## 2. 銀

Agの場合は周知のように、Auと同様乾式試金法という特殊な重量分析法がある<sup>6)</sup>。これは大略0.5~50mgのAgを含む鉱石中のAgの定量に適用するもので、高度の熟練を要するが結果は精密である。

その他、湿式重量法、容量法も用いられているが、鉄鋼、非鉄金属、合金などの中のAgは普通微量であるから、定量には主として吸光光度法が利用されている。

Agの吸光光度法では、ジチゾン法<sup>7)</sup>、ローダニン\*\*法<sup>8)-10)</sup>、DDC\*\*\*法<sup>11)</sup>などが古くから知られており、そのほか、DDC-CuをAgと置換させて、DDC-Cuの

\* 昭和42年2月15日受付

\*\* トピー工業株式会社 工博

\* Precipitation from homogeneous solution  
\*\* p-dimethylaminobenzylidenrhodanine  
\*\*\* diethyldithiocarbamate

呈色の波長  $435\text{m}\mu$  おける減衰度から Ag を間接的に定量する方法<sup>12)13)</sup>, 1,10-フェナントロリンを用いる方法<sup>14)15)</sup>, 2,2-ピピリジンを用いる方法<sup>16)</sup>などの報告もあるが, 前 2 者が代表的な方法で, 非鉄金属中の微量の Ag 定量の場合も, ほとんどがジチゾン法<sup>17)~20)</sup>, あるいはローダニン法<sup>21)~25)</sup>が用いられている。

しかし, いずれの方法も妨害成分が多く, 特にジチゾン法では Cu, Hg, Pd, Au など, ローダニン法では Au, Pd, Hg などが大きな影響をおよぼす。したがって, 前処理としてこれら妨害成分を除去することが必要である。この分離方法としては, Te を捕集剤として Te とともに Ag を沈殿させる方法<sup>10)26)</sup>, ジチゾンによつて抽出分離する方法<sup>24)</sup>, Ta(I) 臭化物と共沈分離する方法<sup>18)</sup> Pd と Ag の分離に関しては, Pd の CNS 塩を MIBK\* で抽出する方法<sup>20)</sup>などが報告されている。

鉄鋼中の微量 Ag の定量に関しては川畑ら<sup>27)</sup>の報告がある。川畑ら<sup>27)</sup>は試料を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $\text{H}_2\text{O}_2$  で分解し, 8N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液においてジチゾン-ベンゼン溶液で Ag を抽出する。すなわち, ジチゾンによつて Ag を他成分から抽出分離したのち, これを NaCl を含む 0.02 N, HCl で逆抽出し, 逆抽出液にクエン酸および EDTA\*\* を加え, ふたたびジチゾン-ベンゼン溶液で Ag を抽出し, Ag-ジチゾン錯塩の波長  $466\text{m}\mu$  における吸光度を測定する。このジチゾン法で 18-8 ステンレス鋼中の Ag を定量した。

その後, 神森<sup>28)</sup>がこの方法を検討し, ほとんどそのままの形で純鉄中の 10 ppm 以下の Ag の定量に応用し, 良好な結果を得ている。

### 3. 金

鉄鋼中の Au は, 従来あまり問題にされたことがなくその分析法も検討されたことがなかつた。最近神森ら<sup>29)</sup>は純鉄中の極微量の Au の抽出吸光光度法による定量法を研究し, 2~3 の定量結果を発表している。

微量 Au の定量法は, 従来 Cu, Pb などの非鉄金属分析において比較的よく研究されている<sup>30)~34)</sup>。これらはいずれも吸光光度法によつて定量されている。これらも前述の Ag の場合と同様, 前処理として妨害成分を除去することが必要であるが, Au の分離方法としては, Te を捕集剤とする共沈分離法<sup>30)32)</sup>, Hg を捕集剤とする共沈分離法<sup>35)</sup>, ジチゾンによる抽出分離法<sup>36)37)</sup>, 酢酸エチル抽出分離法<sup>31)</sup>, エーテル抽出分離法<sup>38)</sup>, イオン交換樹脂分離法<sup>31)</sup>などが用いられている。定量法としてはローダニン法<sup>31)38)</sup>, AuBr<sub>3</sub> 法<sup>33)39)</sup>, ローダミン B 法<sup>40)41)</sup>, HgCl 法<sup>42)</sup>, SnCl<sub>2</sub> 法<sup>36)</sup>, ジチゾン法<sup>36)37)</sup>, フェニル-a-ピリジリケトキシム法<sup>43)</sup>, メチルバイオレット法<sup>39)44)</sup> マラカイトグリーン法<sup>36)</sup>, クリスタルバイオレット法<sup>32)</sup>, ブリリアントグリーン法<sup>45)</sup>, o-トリジン法<sup>34)46)</sup>など数多くの方法が報告されている。

これらのうち, 分離法としては Te を捕集剤とする共沈法が古くから知られ, よく利用され, 抽出分離法もジチゾン分離法はじめ, 次第に多く利用されるようになった。定量法では, ローダニン法が従来最も多く用いられている。しかし, 極微量を対象とした場合, ローダニン

法は AuBr<sub>3</sub> 法, SnCl<sub>2</sub> 法などとともに感度が不足である<sup>29)</sup>。o-トリジン法, ローダミン B 法, メチルバイオレット法などは感度はよいが, 再現性が良好でないといわれている<sup>31)</sup>。

前記神森ら<sup>29)</sup>は, これらの方法を検討した結果, エーテル抽出分離法で Au を抽出し, Fe その他から分離したのち, ローダミン B 法で純鉄中の 0.5~5ppm の Au を定量する。つぎの方法を提案した。

すなわち, 試料を王水で分解し蒸発乾固後, HCl 酸性溶液においてエーテルで Au を抽出分離する。エーテルを揮散させたのち, NH<sub>4</sub>Cl を含む HCl 溶液においてローダミン B を加え, Au と反応させ, Au-ローダミン B 錯塩をイソプロピルエーテルで抽出し, 波長  $555\text{m}\mu$  における吸光度を測定する。この方法により 2~3 の実際試料中の Au を定量し, Table 1 のごとき結果を報告している。

Table 1. 鉄鋼中の Au 定量結果

試料	試料秤取(g)	Au 定量結果( $\mu\text{g}$ )
純鉄 A	0.100	0.1
// B	0.100	0.0
// C	0.100	0.2
鋼 A	0.100	0.2

### 4. ベリリウム

鉄鋼中の Be は以前は重量法によつても定量されていたが, 鉄鋼中に添加される Be の量は通常 0.3% 内外の少量であるから, 最近はおつばら吸光光度法によつて定量されている。容量法およびポーログラフ法には良法がなく, ほとんど利用されていない。

#### 4.1 重量法

重量法としては, Be 塩の溶液から NH<sub>4</sub>OH により Be を水酸化物として沈殿させ, これを分別し 2% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> で洗浄後, 1000~1100°C で強熱し BeO として秤量するのが, 古くから行なわれている一般的な方法で, A S T M<sup>47)</sup>でも鉄鋼中の Be の定量に, この方法を採用している。

ただし, 周知のように NH<sub>4</sub>OH で水酸化物を沈殿する元素は Fe, Al, その他数多くあるから, あらかじめこれら妨害元素を分離しておかなければならない。A S T M<sup>47)</sup>では, クペロンおよび H<sub>2</sub>S で, この分離を行なっている。また, 鋼試料を HCl で分解, Si を除去したのち, 試料溶液を蒸発乾固し, 乾固物を Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で溶解, 融塊を水に溶解 Fe その他を沈殿させ分離し, その後, EDTA 共存のもとに NH<sub>4</sub>OH で Be のみを沈殿させ, 以下上記と同様に BeO として秤量する方法<sup>48)</sup>もある。

なお Be の分析で従来最も問題となるのは Al との分離で, 困難な操作の一つであつたが, これには上記のように EDTA を加え, Fe, Al などを隠蔽し NH<sub>4</sub>Cl および NH<sub>4</sub>OH でアルカリ性とする, Be のみを沈殿させて, 容易に分離することができる<sup>49)</sup>。

水酸化物以外の沈殿形とする方法としては, 合金鉄中の Be の定量に用いられた 2-ヒドロキシ-1-ナフトール

\* methyl isobutylketone

\*\* ethylenediamine tetraacetic acid

デハイドによる方法<sup>50)</sup>、鉍石中の Be の定量に用いられた、 $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$  として秤量する方法<sup>51)</sup>、 $\text{BaBeF}_4$  として秤量する方法<sup>52)</sup>などがあり、最近の報告では、クペロン<sup>53)</sup> 2-フェナシビリジン<sup>54)</sup>、ルーテオ塩<sup>\*55)</sup>などを用いる方法がある。このルーテオ塩によつて生成した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_2[\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3]3\text{H}_2\text{O}$  中の Co を EDTA により滴定し、間接的に Be を定量することもできる<sup>56)</sup>。その他、尿素を用いて沈殿をつくる PFHS 法も試みられている<sup>57)</sup>。

以上いずれも微量の Be の定量には不適當で、鉄鋼中の Be の定量に利用される可能性は少ない。

#### 4.2 吸光光度法

Be の呈色試薬には数多くのものがある。比較的良好に用いられているものだけあげても、クルグミン<sup>52)</sup>、キナザリン-2-スルホン酸<sup>58)</sup>、キナザリン<sup>59)</sup>、アルミノ<sup>60)61)</sup>、エリオクロムシアニン R<sup>62)</sup>、クロムアズロール S<sup>63)64)</sup>、ネオトリン<sup>\*\*65)66)</sup>、p-ニトロベンゼンアゾールシノール<sup>67)</sup>、ベリロン II<sup>68)69)</sup>、ベリリオン<sup>70)</sup>、モーリン<sup>71)</sup>、8-ヒドロキシキナルジン<sup>72)73)</sup>、アセチルアセトン<sup>74)</sup>、75)、などの多数があり、その他最近では、ベリロン III<sup>76)</sup>、77)、ベリロン IV<sup>76)</sup>、ナフトクロムグリーン G<sup>78)</sup>、XO<sup>\*\*\*</sup> 79)、ポンタシールバイオレット 4BSN<sup>80)</sup>などが報告されている。

これらのうちではベリロン III および IV が推奨され<sup>76)</sup>、ナフトクロムグリーン G、ポンタシールバイオレット 4BSN などが最も感度が高いといわれている<sup>80)</sup>が、微量の Be の定量には 8-ヒドロキシキナルジン、アセチルアセトンなどの抽出法がやはり適しているようである。

上記 Be の呈色試薬のほとんどのものは、妨害成分が多く特に Fe、Al などの影響が大であるから、鉄鋼中の Be の吸光光度定量に応用するには、重量法の場合と同様これらの妨害成分をあらかじめ除去しておく必要がある。

SILVERMAN<sup>81)</sup>は、Fe その他を水銀陰極電解法で除去し、さらに残存する Ti、V、Al などをタンニンによつて分離したのち、Be をキナザリンによつて呈色させ、鉄鋼中の Be を定量した。著者<sup>82)</sup>は Fe その他を磁気水銀陰極電解法で除去し、残存する Ti、V、Al などを EDTA で隠蔽したのち、Be をアルミノで呈色させ、ステンレス鋼中の Be を定量した。向江脇<sup>83)</sup>は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を含む NaOH 溶液で、Fe その他を水酸化物として沈殿させ分離し、溶液中に残存する Al などを EDTA で隠蔽したのち、Be を同じくアルミノで呈色させ、主として炭素鋼中の Be を定量した。HILL<sup>84)</sup>および向江脇ら<sup>85)</sup>は、Fe その他を EDTA で隠蔽し、Fe その他共存のままの溶液から、Be をエリオクロムシアニン R で呈色させ、炭素鋼中の Be を定量した。これらはいずれも呈色溶液の吸光度を測定する。いわゆる溶液法であるが、前川ら<sup>86)</sup>は、Fe その他の妨害成分をクエン酸と EDTA で隠蔽したのち、中性溶液においてアセチルアセトンを加え、Be-アセチルアセトン錯塩を生成させ、これをクロロホルムで抽出

し、いわゆる抽出法によつて鉄鋼中の Be を定量した。

これらのうち、著者<sup>82)</sup>の方法は高合金鋼などすべての鋼種に適用できる点で、向江脇<sup>83)</sup>の方法は適用鋼種に制限はあるが操作の簡易な点で、また、前川ら<sup>86)</sup>の方法は操作が簡易であるとともに、極微量の Be の定量に適する点で、それぞれ特長があり、ともに学振法<sup>\*\*\*\*</sup>として採用され<sup>87)</sup>、現在広く一般に利用されている。なお、アセチルアセトン抽出法は鉄鋼のみならず、Al 合金<sup>88)</sup>、90)、Mg 合金<sup>89)</sup>、Zn-Mn 合金<sup>91)</sup>、天然水<sup>92)93)</sup>、などの中の Be の定量に応用されている。

### 5. ビスマス

鉄鋼中の Bi は、 $\text{MnO}_2$  共沈法<sup>94)</sup>によつて Fe その他から Bi を Mn とともに沈殿させ分離したのち、XO を指示薬とする EDTA 滴定法<sup>95)</sup>により定量された例<sup>96)</sup>もあるが、鉄鋼中に添加される Bi は一般に微量であるから、容量法、重量法は適當でなく、ほとんどすべて吸光光度法により定量され、一部でポーラログラフ法が利用されている程度である。

#### 5.1 吸光光度法

Bi の吸光光度定量法としては、KI 法<sup>97)98)</sup>、ジチゾン法<sup>99)100)</sup>、DDC 法<sup>101)102)</sup>、チオ尿素法<sup>103)</sup>などが古くから知られ、一般に広く利用されている。そのほか、アンチピリン-KCNS 法<sup>104)</sup>、アンチピリン-KI 法<sup>105)</sup>、ピロリジンジチオカルバミン酸法<sup>106)</sup>、ピロカテコールバイオレット法<sup>107)</sup>、テトラフェニルホスホニウムブロミド法<sup>108)</sup>、などがあり、さらに、EDTA 塩<sup>109)</sup>、CNS 塩<sup>110)</sup>、HCl 塩<sup>111)</sup>、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  塩<sup>112)</sup>、KBr 塩<sup>113)</sup>、 $\text{HClO}_4$  塩<sup>114)</sup>、などの紫外部の吸収を利用する方法も報告されている。

また最近では、ジメチルカプトチオピリン<sup>115)</sup>、ケルセチン<sup>116)</sup>、XO<sup>117)</sup>、などを用いる方法が報告され、Bi と  $\text{NaMoO}_4$  による化合物を還元し、モリブデン青を生成させる方法<sup>118)</sup>も提案されている。

これらの方法を鉄鋼中の Bi の吸光光度定量に応用するには、Fe その他の妨害元素をあらかじめ隠蔽するか、分離しておく必要がある。この分離方法としては、前述の  $\text{MnO}_2$  共沈法<sup>94)</sup>、CdS を捕集剤とする共沈法<sup>119)</sup>、チオナリドで Bi を沈殿させ分離する方法<sup>120)</sup>、などのほか、最近では、酢酸アミル<sup>121)122)</sup>、ジチゾン<sup>123)</sup>、酢酸ブチル<sup>124)125)</sup>、MIBK<sup>106)</sup>などによる抽出分離法が多く利用されている。

現在までに報告されている、吸光光度法による鉄鋼中の Bi 定量法は、これらの分離法と定量法を組み合わせたものでつぎのような方法がある。

Fe その他を酢酸アミルで抽出分離したのち、6.5N、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液において KI を加え、Bi を  $\text{BiI}_4^-$  とし、これをイソアミルアルコールで抽出し吸光度を測定する方法<sup>121)122)</sup>、 $\text{MnO}_2$  共沈法によつて Bi を Fe その他から分離したのち、前記と同じ KI 法により定量する方法<sup>126)</sup>、CdS を捕集剤として Bi を硫化物として沈殿させ、Fe その他から分離したのち、さらに Bi をジチゾンで抽

\* hexaminecobalt(III)chloride

\*\* o-arsonophenylazo-chromotropic acid, 最近ではアルセナゾ,あるいはアルセナゾ I の名称を用いることが多い。皆同一物である。

\*\*\* xylenol orange

\*\*\*\* 日本学術振興会、製鋼第19委員会第1分科会(分析)会議で審議、検討し、操作法を決定し、採択した分析法であつて、鉄鋼分析関係では JIS に準ずる方法として一般に認められている。

出分離し、以下同じく KI 法により定量する方法<sup>119)</sup>、試料を分解し、クエン酸を加えて Fe その他を隠蔽し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  でアルカリ性とする。これに KCN を加え Cu などを隠蔽したのち Fe その他共存の溶液に DDC を加え、Bi-DDC 錯塩を生成させ、これを  $\text{CCl}_4$  で抽出し吸光度を測定する方法<sup>127)</sup>、Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離し、さらに残存する Cu その他の妨害成分をクエン酸、EDTA および KCN で隠蔽したのち、前記と同じ DDC 法により定量する方法<sup>125)128)</sup>、Fe その他を MIBK で抽出分離し、さらに残存する Cu その他を同じくクエン酸、EDTA および KCN で隠蔽したのち、ピロリジンジチオカルバミン酸を加え Bi と反応させ、この錯塩を  $\text{CCl}_4$  で抽出し吸光度を測定する方法<sup>106)</sup>、試料溶液に酒石酸ナトリウムおよび  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加え中和し、さらに KCN および  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  を加え Fe、Cu その他を隠蔽する。これにチオナリドを加え Bi を沈殿させ分離したのち  $\text{HClO}_4$  酸性溶液においてアスコルビン酸および XO を加えて Bi を呈色させ、吸光度を測定し、高合金鋼中の Bi を定量する方法<sup>129)</sup>などである。

これらの方法のうちでは、酢酸ブチルで Fe その他を抽出分離したのち、DDC 法による方法<sup>125)128)</sup> が比較的よく検討され<sup>130)~132)</sup>ていて信頼できる。

このほか、Ferro-W 中の Bi については、Bi を硫化物として W、Fe などから分離したのち、KI 法によって定量する方法が JIS に規格法<sup>133)</sup>として採用されている。

## 5.2 ポーラログラフ法

Bi は 1N, HCl, 1N,  $\text{HNO}_3$ , 1N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  など鉍酸支持塩中で  $-0.1\text{V}$  対 SCE\* 内外の低電位で  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$  のよい波形の 1 段階波が得られる。低電位であるから他波の妨害が少なく、比較的操作が容易である。このため従来非鉄金属関係ではよく研究され広く利用され、これらの酸の単独または混合の支持塩を用いて、直流ポーラログラフ<sup>134)~136)</sup>、交流ポーラログラフ<sup>137)</sup>、ク形波ポーラログラフ<sup>138)</sup>などにより、各種試料中の Bi が定量されている。

これらでは Bi、Cu、Pb などが同時定量されることが多いが、直流ポーラログラフの場合、Cu 波が接近し妨害となる。この妨害を避けるためクエン酸または酒石酸<sup>139)</sup>、EDTA または NTA\*\*<sup>136)</sup>などの支持塩も用いられている。また最近 Cu、Bi、Mo などの同時定量のため、強リン酸-EDTA 支持塩も提案されている<sup>140)</sup>。

鉄鋼中の Bi を定量するためには、やはり Fe その他をあらかじめ分離しておく必要があるため、操作が繁雑になり、従来あまり研究されていないが、つぎのよう報告がある。

Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離し、つぎに Bi を DDC 塩としクロホルムで抽出したのち、 $\text{HNO}_3$ -酒石酸を支持塩としてオシロ・ポーラログラフで Bi、Pb を定量する方法<sup>124)</sup>、 $\text{MnO}_2$  共沈法によって Bi を沈殿分離し、HBr によって Sb を揮散させ、残存する Fe を  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  で還元したのち、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HCl 混液を支持

塩として直流ポーラログラフで Bi を定量する方法<sup>141)</sup>、Fe その他を MIBK で抽出分離し、さらに残存する Cu その他からアンバーライト LA-1 (キシレン溶液) を用いて Bi を抽出分離したのち、1N,  $\text{HNO}_3$ -N/500HCl を支持塩としてク形波ポーラログラフで Bi を定量する方法<sup>142)</sup>などである。

## 6. カルシウム

鉄鋼中の Ca は、古くは Fe その他をエーテルで抽出分離し、さらに残存する Cu、Ni、Mn などを硫化物として沈殿させ除去したのち Ca をシュウ酸塩として沈殿させ、これを  $\text{KMnO}_4$  で滴定する方法<sup>143)</sup>、最近では、Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離したのち、Ca をシュウ酸塩として沈殿させ、これを EDTA で滴定する方法<sup>144)</sup>、など、容量法によつて定量されることもあるが、一般には鉄鋼中の Ca は微量であるから、吸光光度法および炎光光度法が広く用いられ、特に後者が推奨されている。また、ポーラログラフ法も一部で利用されている。

### 6.1 吸光光度法

Ca の吸光光度定量法としては、従来ムレキサイド法<sup>145)</sup>、シュウ酸塩として Ca を分離したのち、 $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$  と KI により間接的に定量する方法<sup>146)</sup>、プラスモコリンズ法<sup>147)</sup>、などが知られている程度で、数も少なく良法も乏しかつたが、最近では GHA\*\*\*<sup>148)149)</sup>、カルシウム<sup>150)</sup>、クロロホスホナゾ III<sup>151)</sup>、TPC\*\*\*\*<sup>152)</sup>など、種々勝れた呈色試薬が報告され、鉄鋼中の Ca の定量にも利用されている<sup>153)</sup>。

これら直接法のほか、Cu-EDTA と Ca の交換反応によつて遊離した Cu を BCO\*\*\*\*\* で呈色させ、Cu の呈色を利用する方法<sup>154)</sup>、Ca-ナルタルヒドロキサミンの沈殿に EDTA を加え、Ca-EDTA を生成させ遊離したナフタルヒドロキサミン酸の呈色を利用する方法<sup>155)</sup>などの間接定量法もある。

これらの方法を鉄鋼中の Ca の定量に応用するには、他の元素のときと同様、あらかじめ Fe その他の共存成分を分離しておく必要があるが、Ca の場合は特に他元素の影響が大であるから、完全に分離しておかねばならず、分離法に手数を要する。この分離法としては、まず大部分の Fe から Ca を分離する方法として、古典的な  $\text{NH}_4\text{OH}$  で Fe その他を水酸化物として沈殿させる方法<sup>156)</sup>、エーテル<sup>148)</sup>、酢酸ブチル<sup>144)</sup>、酢酸アミル<sup>157)</sup>、イソプロピルエーテル<sup>158)</sup>、MIBK<sup>153)</sup>、などの有機溶媒で抽出する方法、La<sup>159)</sup>、Ce<sup>154)</sup>などの希土類元素を捕集剤として Ca を La、Ce などとともにフッ化物として沈殿させる共沈分離法などが行なわれている。

つぎに、残存する Cu、Mn その他の元素を除く方法としては、これらを硫化物として沈殿させる方法<sup>148)156)</sup>、NaOH および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  により Ca を炭酸塩として沈殿させる方法<sup>157)</sup>、水銀陰極電解法で Mn その他を除去する方法<sup>153)</sup>、PFHS 法により Ca をシュウ酸塩として沈殿させる方法<sup>160)</sup>、などが行なわれている。

これらのうち、フッ化物共沈法によれば、なんらの予

\* saturated calomel electrode      \*\* nitrilotriacetic acid

\*\*\* glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)      \*\*\*\* thymolphthalein complexone

\*\*\*\*\* bis-cyclohexanone oxalyldihydrazone (キユプリゾン)

備分離も必要とせず、1回の分離で鉄鋼中に含まれるほとんどすべての元素から、ほぼ完全にCaを分離することができ、操作も簡易であり、便利である。

吸光光度法による鉄鋼中のCa定量法は、上記の分離法と定量法を組み合わせたもので、直接法にはFeその他を酢酸ブチルで抽出分離し、水溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ および尿素を加えPFHS法でCaを $\text{CaC}_2\text{O}_4$ として沈殿させ、この沈殿を強熱灰化したのち、HClで溶解、NaOHを加えpH 11.3とし、これにムレキサイドを加えCaを呈色させ、吸光度を測定する方法<sup>160)</sup>、Feその他をインプロピルエーテルで抽出分離し、以下上記と同様PFHS法で $\text{CaC}_2\text{O}_4$ を沈殿させ、強熱灰化したのちNaOHによる強アルカリ性においてプラスモコリンズによりCaを呈色させ、吸光度を測定する方法<sup>159)161)</sup>、Feその他をMIBKまたは磁気水銀陰極電解法で分離したのちGHAを加え、生成したCa-GHA錯塩をn-ブチルアルコールで抽出し、吸光度を測定する方法<sup>153)</sup>などがあるが、前2者は分析に長時間を要し、特にムレキサイド法は呈色が不安定で、良法とはいえない。後者のGHA法は鉄鋼以外、 $\text{U}^{162)}$ 、 $\text{KCl}^{163)}$ などの中のCaの定量にも応用されていて将来性があると思う。

間接法には、試料を $\text{H}_2\text{SO}_4$ で分解し、 $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ およびHFを加えて、CaをCeとともにフッ化物として沈殿させ、Feその他から分離し、沈殿を $\text{H}_2\text{SO}_4$ で溶解、 $\text{NH}_4\text{OH}$ および $\text{H}_2\text{O}_2$ でCeを水酸化物として沈殿させ除去したのちCu-EDTAを加え、CuとCaを置換し、遊離したCuをBCOで呈色させ吸光度を測定する方法<sup>154)</sup>、上記と同じ方法によりFeその他をフッ化物として分離し、Ceを水酸化物として除去したのち、ナフタルヒドロキサミン酸を加えてCa-ナフタルヒドロキサミンを沈殿させる。この沈殿にEDTAを加えてCa-EDTAを生成させ、遊離したナフタルヒドロキサミン酸の吸光度を測定する方法<sup>164)</sup>などがある。

これらのうちBCO法はよく検討され学振法として採用され<sup>165)</sup>、広く一般に利用されており、信頼できる。

## 6.2 炎光光度法

鉄鋼の場合に限らず、微量のCaの定量には、前述のように吸光光度法に良法が少ないことから、炎光光度法は感度が高く、操作も簡易であることから、これが一般に広く用いられている。

Caの定量には主として酸水素炎が用いられ、時に酸素アセチレン炎も使用される。測定波長は423m $\mu$ 、554m $\mu$ 、622m $\mu$ などが用いられるが、感度は後2者がすぐれ、一般には554m $\mu$ が多く使用されている。

しかし、Caなどのアルカリ土類の場合は、アルカリ金属に比しはるかに共存元素の影響を受けやすいので、鉄鋼中のCaを定量するさいは、吸光光度法などのさいと同様、あらかじめ共存成分を分離しておかなければならない。炎光光度法による鉄鋼中のCaの定量法としては、Feその他を酢酸アミルで抽出分離し、さらにNaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ によりCaを炭酸塩として分離したのち、波長554m $\mu$ における輝度を測定する方法<sup>157)</sup>、Feその他を同じく酢酸アミルで抽出分離し、さらに吸光光度法の場合と同様、PFHS法でCaをシュウ酸塩とし分離したのち、波長554m $\mu$ における輝度を測定する方法<sup>166)</sup>、Laを捕集剤としCaをLaとともにフッ化物として沈

殿させたのち、強熱灰化、これをHClに溶解し、波長423m $\mu$ における輝度を測定する方法<sup>159)</sup>、Feその他を分離したのち、Caをオキシ塩として沈殿させ、これをMIBKで抽出し、抽出液の波長554m $\mu$ または622m $\mu$ における輝度を測定する方法<sup>167)</sup>、Feを酢酸アミルまたはMIBKで、PをNaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ で、Mnを $\text{Br}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ で、それぞれ分離したのち、波長554m $\mu$ における輝度を測定し、鉄中の0.01%以上のCaを定量する方法<sup>168)</sup>などが報告されている。

これらの方法のうち、前3者については学振会議で検討された。その結果Laを捕集剤として共沈法によつてCaを分離する武井らの方法<sup>159)</sup>が、操作が簡易で分析所要時間が短かく、精度も良好なので、学振法として採用された<sup>165)</sup>。なお、この方法のみ輝度の測定に感度の低い423m $\mu$ の波長を用いるのは、共存するLaの影響を避けるためである。

## 6.3 ポーラログラフ法

Caのポーラログラフによる定量は、CaにZn-EDTA<sup>169)</sup>、 $\text{CdC}_2\text{O}_4$ <sup>170)</sup>などを加え、置換反応により遊離したZnあるいはCdのポーラログラムをとることにより、間接的にCa量を測定する方法によつて行なわれる。

鉄鋼中のCa定量法としては、Feその他を酢酸ブチルで抽出分離し、さらにMnその他を水銀陰極電解法で除去したのち、PFHS法でCaをシュウ酸塩として沈殿させ、これを強熱灰化後HClに溶解し、Zn-EDTAを加えCaとの置換反応により遊離したZnの-1.1~1.6V vs SCE間のポーラログラムをとる方法<sup>171)</sup>が報告されているが、前処理が繁雑で時間と手数を要し、吸光光度法その他の方法に比し、特に利点が認められない。

## 7. カドミウム

鉄鋼中のCdについては、吸光光度法、ポーラログラフ法、および原子吸光光度法によつて定量された報告がある。

### 7.1 吸光光度法

Cdの吸光光度定量法には、シチゾン法<sup>172)~174)</sup>、 $\beta$ -ナフチルチオカルバゾン法<sup>175)</sup>、DDC法<sup>176)177)</sup>などがある。これらを鉄鋼中のCdの定量に適用するには、Feその他の共存成分の分離が問題になるが、前川ら<sup>178)</sup>は、錆鉄中のCdを定量するのに、まず、クエン酸を含むpH 9の溶液からジチゾン-クロホルムでCdその他を抽出し、Fe、Mnなどを分離し、ついで、酒石酸、KCN、Bi、ホルマリンを加えたpH 10.4~10.6の溶液からDDC- $\text{CCl}_4$ でCdおよびBi(Biを加えたのはCdの回収率をよくするため)を抽出し、Znその他を分離したのち、ふたたび、KCNの存在においてジチゾン-クロホルムでCdを抽出し、510m $\mu$ における吸光度を測定する方法を考案した。

### 7.2 ポーラログラフ法

吸光光度法では上記のように妨害成分が多く手数を要する。その点ではむしろポーラログラフ法のほうが便利であるため、非鉄金属分析などでは、直流ポーラログラフ法<sup>179)</sup>、交流ポーラログラフ法<sup>180)</sup>、ク形波ポーラログラフ法<sup>181)</sup>など各種のポーラログラフ法が多く用いられている。鉄鋼中のCdは、KARPら<sup>182)</sup>がCdをチオアセトアミドでCuとともに沈殿させ、Feその他から分

離し、さらに Cu をネオクプロイン-クロロホルムで抽出分離したのち、 $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$  を支持塩として直流ポーラログラムをとる方法を報告している。

### 7.3 原子吸光度法

原子吸光分析は炎光光度法と同様な方法により、試料溶液を炎中に噴霧するが、炎光光度法が炎の熱エネルギーによつて試料物質を励起、発光させ、その光の中に含まれる試料中の原子、分子、イオンの放射のスペクトルを測定するのに対し、原子吸光分析では、炎の熱エネルギーにより試料物質を原子状に解離させ、その原子状の層に被測定原子の共鳴線と同じ波長の光を透過させ、その原子吸光スペクトルを測定する。

この原子吸光分析は 10 余年前 WALSH<sup>183</sup>)によつて提唱されて以来、近年急速に普及し各方面に利用されている。特に金属分析の場合は、試料の前処理の簡単なことマトリックスの影響の比較的少ないことなどの理由により、最近著しい発展を示している。

鉄鋼分析においても、鉄鋼中の Al<sup>184)185)</sup>, Cr<sup>186)</sup>, Cu<sup>187)188)</sup>, Mg<sup>189)~191)</sup>, Mn<sup>192)193)</sup>, Mo<sup>194)</sup>, Ni<sup>195)</sup>, Pb<sup>196)</sup> 197), Zn<sup>198)199)</sup> などがすでに定量され、Cd についても WILSON の報告<sup>200)</sup>がある。

ただ、この方法の難点は測定金属が変わるたびに光源（一般に中空陰極ランプを用いる）を取り替えねばならぬことである。この不便をなくすため、多数の陰極を備えたランプ、あるいは合金陰極を用いたランプなどが考案され、一部は実用に供されている。

## 8. ガリウム

Ga は非鉄金属、特に Al 地金、Al 合金の場合、原料であるボーキサイト中に不純物として含有されることがあるので、その分析法もかなり研究されている<sup>201)202)</sup>。鉄鋼については従来 Ga は問題にされたことがなく、分析法も研究されたことがなかつたが、最近、鉄鋼中の 0.005~0.16% 範囲の Ga を対象としたポーラログラフ定量法<sup>203)</sup>、および 0.005% 以下の極微量の Ga を対象とした吸光光度定量法が報告された。

### 8.1 吸光光度法

Ga の呈色試薬としては、オキシシン<sup>205)</sup>、ローダミン B<sup>206)</sup>などが古くから知られ、一般に使用されているが、最近では、MTB<sup>207)</sup>、クリスタルバイオレット<sup>208)</sup>、1-(2,4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2-ナフトール-4-スルホン酸<sup>209)</sup>、モーリン<sup>210)</sup>、PAN<sup>\*\*211)</sup>、PAR<sup>\*\*\*212)</sup>、などが報告されている。

Fe その他から Ga の分離については、HCl 酸性溶液において、強い還元剤 [ $\text{TiCl}_3$ <sup>213)</sup>など] で Fe その他を還元したのち、エーテル<sup>214)215)</sup>、イソプロピルエーテル<sup>216)217)</sup>などで Ga を抽出分離する方法が従来一般に用いられ、最近では MIBK も用いられている<sup>208)</sup>。西村ら<sup>218)</sup>は In-Ga 合金中の 0.2~1% 範囲の Ga を、HCl 酸性溶液において、Fe その他を  $\text{TiCl}_3$  で還元したのち、ローダミンを加えて Ga-ローダミン B 塩を生成させ、これを MIBK-ベンゼン混合溶媒で抽出し、In、Fe その他共存のまま Ga の定量を行なつた。前記神森ら<sup>204)</sup>の方

法は、この西村ら<sup>218)</sup>の方法を若干改良し感度をあげ、純鉄中の極微量の Ga の定量に応用したものである。

### 8.2 ポーラログラフ法

ポーラログラフ法によつて Ga を定量した例はあまり多くない。従来  $0.1\text{M}\cdot\text{HCl}$ <sup>219)</sup>、 $0.1\text{M}\cdot\text{KCl}$ <sup>219)</sup>、 $\text{KCNS}$ <sup>220)</sup>などが支持塩として用いられている。そのほか Cd-CyDTA<sup>\*\*\*\*</sup>と Ga の置換反応を利用する方法<sup>221)</sup>、HCl 溶液において Ga をエーテルで抽出したのち、エリオクロムバイオレットを用いる方法<sup>222)</sup>などの間接法が報告されている。

前記神森ら<sup>208)</sup>は、これらに対し、鉄鋼中の Ga を定量するのに、Fe その他をアスコルビン酸で還元し、MIBK で Ga のみを抽出分離したのち、支持塩として  $\text{HClO}_4\text{-NH}_4\text{CNS}$  を用い、交流ポーラログラフ法によつて定量する方法を報告した。

## 9. ゲルマニウム

鉄鋼中の Ge も従来定量されたことがなかつたが、ごく最近吸光光度法による定量法が報告された<sup>223)</sup>。

Ge の吸光光度法では、フェニルフルオロン法<sup>224)</sup>が最も広く用いられ、石炭、亜炭<sup>224)225)</sup>、鉍石<sup>226)227)</sup>などの中の Ge の定量に利用されている。

そのほか、ゲルマノモリブデン酸の黄色<sup>228)</sup>または、これを還元して得られるモリブデン青<sup>229)</sup>を利用する方法、ケルセチン<sup>230)</sup>、ピロカテコールバイオレット<sup>231)</sup>、酸化ヘマトキシリン<sup>232)</sup>、ジメチルアミノフェニルフルオロン<sup>233)</sup>、3-オキシトロポロン<sup>234)</sup>などを用いる方法が報告されている。

他成分から Ge を分離するには、一般に 6~7N の HCl 溶液から  $\text{GeCl}_4$  として蒸留分離する方法<sup>224)</sup>、9N の HCl 溶液において  $\text{CCl}_4$  で抽出分離する方法<sup>229)</sup>などが広く利用されている。

前記神森<sup>223)</sup>は、試料を  $\text{HNO}_3$  で分解し、つぎに  $\text{NH}_4\text{OH}$  で Ge を Fe その他とともに水酸化物として沈殿させ、この沈殿を HCl に溶解し、 $\text{CCl}_4$  抽出法で Ge を抽出し Fe その他から分離したのち、フェニルフルオロン法で鉄鋼中の Ge を定量した。

## 10. ハフニウム

Hf は周知のように Zr と化学的性質がきわめて類似し、分析化学的処理においても常に Zr とほとんど同一挙動を示す。したがつて、化学分析では Hf と Zr を分離することが困難で、一般には Hf 分析といつても、不純物として Zr が共存すれば、その含量が定量されるわけである。

同様に Zr 分析の場合も、Hf が共存すれば Zr、Hf の含量が定量される。JIS の鋼の Zr 分析方法<sup>235)</sup>も分析値は Hf をも含んだ値である。ただ Hf が微量であつて問題にならないだけである。ゆえに、Hf 単独の場合の Hf の定量法については、前報の Zr の項<sup>236)</sup>が Hf にそのまま適用できる。

すなわち、重量法では  $\text{PO}_4$  塩法、マンデル酸塩法など、容量法では、キレート滴定法、吸光光度法では、X-

\* methylthymol blue \*\* 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol \*\*\* 4-(2-pyridylazo)-resorcin  
\*\*\*\* 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid

O法, アリザリンS法, キナリザリン法, p-ジメチルアミノアゾフェニルヒ酸法, クロラニル酸法, ピロカテコールバイオレット法, ソロクロムバイオレットR法などである<sup>236)</sup>。

鉄鋼中に Hf が単独に含まれている場合, これら Zr のための分析法がほとんどそのまま, Hf の定量にも利用できるが, 最近, 鉄鋼中の Hf の定量を目的とした吸光光度定量法が 1~2 報告されている。すなわち, 試料を HNO<sub>3</sub> と HF で分解し, HClO<sub>4</sub> を加え白煙処理したのち, HNO<sub>3</sub> 酸性において安定剤としての尿素を加えて, アルセナゾⅢで Hf を呈色させ吸光度を測定する方法<sup>237)</sup>および試料を分解後 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性溶液において X O により Hf を呈色させ吸光度を測定する方法<sup>238)</sup>である。ただし, これらはいずれも前述のように, Zr が共存すれば同様に呈色するから, Hf が単独に存在する場合にのみ適用される。

なお, 従来 Zr と Hf が共存し, これを分別定量することを必要とする場合に, 蛍光 X 線分析法<sup>239)</sup>, 発光分光分析法<sup>240)</sup>, 放射化分析法<sup>241)</sup>, などの物理的分析法がもつぱら用いられてきたが, 最近では, CNS 塩溶液から Hf をシクロヘキサノンで抽出する方法<sup>242)</sup>, HCl 溶液から TBP\* 抽出法により分離する方法<sup>243)</sup>, 同じく HCl 溶液からアセトヘノンにより抽出分離する方法<sup>244)</sup>, など抽出法による分離法が報告され, 化学的手法による分別定量の可能性が示唆されている。また, 吸光光度法の場合, アルセナゾⅠを呈色試薬として用いれば, アルセナゾⅠと Hf の錯化合物の吸収は HCl の濃度の低下とともに減少するので, 1N, HCl における吸光度と 0.1N, HCl における吸光度との差から, Zr-Hf 混合物中の Hf の定量が行なえるとの報告<sup>245)</sup>, アルセナゾⅢによる同様の報告<sup>246)</sup>, ケルセチン-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法を用いて Zr 中の Hf の定量を行なつた報告<sup>247)</sup>などもある。

## 11. カリウム

本項の K および後述の Li, Na などアルカリ金属は, 時として脱硫剤あるいは脱水素剤として, 鋼の精練にさいして使用されることがある程度で, 鉄鋼中のこれらの元素が問題となることはほとんどない。むしろ, ペレットなど製鉄原料で分析を必要とする場合が多い。したがって, 鉄鋼関係におけるこれら元素の分析法についての研究は, ほとんどが製鉄原料を対象としたものである。

重量法による K の定量法としては, 古くから K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 法がよく知られ, 一般に常用されているが, そのほか, HClO<sub>4</sub> 法<sup>248)</sup>, テトラフェニルホウ素法<sup>249)</sup>, などが最近では推奨され実用に供されている。

容量法および吸光光度法は, 直接法がなくいずれも間接法である。たとえば, 容量法では, 前述のテトラフェニルホウ素法による K(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B の沈殿をアセトンに溶解し, AgNO<sub>3</sub> を加えて Ag(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B とし, 過剰の Ag を滴定する方法<sup>250)</sup>, 前記 K(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B の沈殿に Hg-EDTA を加えて Hg(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B とし, 遊離した EDTA を Zn<sup>2+</sup> で滴定する方法<sup>251)</sup>, 前述の HClO<sub>4</sub> 法による KClO<sub>4</sub> の沈殿を還元後, Cl<sup>-</sup> を HgCl として沈殿させ, これを Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> に溶解し, 遊離した Ni を EDT

A で滴定する方法<sup>252)</sup>, K の亜硝酸コバルト塩を沈殿させたのち, この沈殿を HNO<sub>3</sub> に溶解し Co を EDTA で滴定する方法<sup>253)</sup>などである。また, 吸光光度法では, 上記亜硝酸コバルト塩中の Co を呈色させる方法<sup>254)</sup>, ジリツール酸による間接法<sup>255)</sup>などがある。

しかし, K に限らず微量のアルカリ金属を定量する場合は, 炎光光度法が最も適している。

アルカリ元素はいずれも励起電圧が低く, しかもその炎光は非常に安定で, 感度および迅速性においてもすぐれている。

Na, Rb, Cs, Ca は正誤差を与え, Li, Ba は負の誤差を生じる。ただ, Ca の相加干渉は相当量の Al の添加により防止できる。測定には 404.6, 768mμ の輝線が使用されるが, 後者が感度が大きて 0.01 ppm 程度が定量できる。

萩原ら<sup>256)</sup>は, 試料を HCl で分解, 乾固法により SiO<sub>2</sub> を除去し, Fe その他は MIBK で抽出分離し, さらに Ca を HF によりフッ化物として沈殿させ除去したのち酸水素炎で K を噴霧励起させ, 波長 764mμ における輝度を測定し, ペレット中の K を定量した。

## 12. リチウム

Li の塩化物は K, Na など他のアルカリ元素の塩化物に比して, 種々のアルコール類に対する溶解度が Table 2 に見るように, はなはだしく大であるから, 重量法ではこの性質を利用し, 他のアルカリ元素から分離したのち, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塩<sup>257)</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 塩<sup>258)</sup>などとして定量するのが普通である。容量法では, 強アルカリ性において HIO<sub>3</sub> により Li を沈殿させ, これを H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶解し, KI を加え遊離した I<sub>2</sub> を Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定する間接法<sup>259)</sup>が, ほとんど唯一のものである。吸光光度法では, トリン\*\* で呈色させる方法<sup>260)</sup>が最もよく知られていて, 海水中<sup>261)</sup>, 銀ろう中<sup>262)</sup>の Li の定量などに利用されている。その他, 過ヨウ素酸鉄カリウムにより LiK FeIO<sub>6</sub> の沈殿をつくり, この沈殿中の Fe を吸光光度法で測定する間接法<sup>263)</sup>, 最近では Li をキナゾリナゾで呈色させる方法<sup>264)</sup>などがある。

しかし, 微量の Li の定量には前項 K と同様, 炎光光度法が最も適し, 一般に広く用いられている。鉄鋼中の Li 定量法としては, つぎの Li, Na 同時定量法<sup>265)</sup>がある。すなわち, 試料を HCl で分解, HNO<sub>3</sub> で Fe その他を酸化し, 乾固法により Si を除去し, Fe その他はエーテルで抽出分離したのち, Li および Na を酸素-アセチレン炎で噴霧励起させ, Li の場合は波長 675 mμ, Na の場合は波長 591 mμ における輝度をそれぞれ測定する。

Table 2. アルカリ塩化物の溶解度  
(25°C, g/100 ml 溶媒)

塩化物	イソアミル アルコール	n-ヘキサノ ール	2-エチル ヘキサノール
LiCl	7.3	5.8	3.0
NaCl	0.0016	0.0008	0.0001
KCl	0.0006	0.00004	0.00001

\* tributylphosphate \*\* o-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-phenylarsonic acid

### 13. ナトリウム

Na は酢酸ウラニルと 2 価金属 ( $M^{2+}$ ) の酢酸塩と反応して、難溶性沈殿  $NaM(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9 \cdot xH_2O$  を生成する。  $M^{2+}$  としては、Zn, Ni, Cu, Mg などが用いられているが、この現象を利用した。重量法、容量法および吸光光度法による Na の定量法がある。

#### 13.1 重量法

重量法の場合は、酢酸ウラニル亜鉛を沈殿剤として用いる方法<sup>266)</sup>が最も古く一般的である。その他、酢酸ウラニルニッケル<sup>267)</sup>、酢酸ウラニルマグネシウム<sup>268)</sup>、酢酸ウラニル銅<sup>269)</sup>などを用いる方法もある。

酢酸ウラニル塩以外の方法では、最近  $\alpha$ -メソキシ-2-ナフチル酢酸<sup>270)</sup>、N,N-ジアルキルエタノールアンモニウムオロテート<sup>271)</sup>などを用いた報告がある。

萩原ら<sup>272)</sup>は最近、試料を HCl と HNO<sub>3</sub> で分解し、乾固法により SiO<sub>2</sub> を除去、ついで Fe その他を MIBK で抽出分離したのち、Na を酢酸ウラニル亜鉛で沈殿させ、この沈殿を 100°C 以下で乾燥し、ペレット中の Na を定量した。この方法により 0.003% 以上の Na の定量が可能である。

#### 13.2 容量法および吸光光度法

容量法では、重量法の場合と同様にして生成した Na の酢酸ウラニル塩による沈殿中のウラニルを還元し、KMnO<sub>4</sub><sup>273)</sup>、または Ce<sup>4+</sup><sup>274)</sup>で滴定する方法、あるいは上記の沈殿をアルカリ滴定する方法<sup>275)</sup>などがあるが、最近では、Na の酢酸ウラニル亜鉛、または酢酸ウラニルマグネシウムの沈殿中の Zn<sup>276)</sup>あるいは Mg<sup>277)</sup>を EDTA で滴定する。キレート滴定法が多く用いられている。

吸光光度法では、上記の Na の酢酸ウラニルマグネシウムの沈殿中の Mg をチタン黄として呈色させる方法<sup>278)</sup><sup>279)</sup>、その他類似の間接法がいくつかあるが、良法が少なく、Mg を呈色させる上記の方法以外は、あまり利用されていないので記述を省略する。

#### 13.3 炎光光度法

微量の Na の定量には、他のアルカリ元素の場合と同様本法が最も適し、したがって、本法に関する研究も数多く<sup>280)~283)</sup>、Al 地金<sup>284)</sup>、ケイ酸塩<sup>285)</sup>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 試薬<sup>286)</sup>、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒<sup>287)</sup>、生体液<sup>288)</sup>、燃料油<sup>289)</sup>など広範囲の試料中の Na の定量に利用されている。しかし、鉄鋼中の Na の定量に関する報告は、定量を必要とする機会が少ないためか、前項 Li との同時定量法以外見当たらない。

### 14. パラジウム

鉄鋼中の Pd については従来問題にされたことがなくその分析法も報告されていなかったが、最近、神森らは純鉄中の極微量不純物分析法の研究の一環として、吸光光度法による鉄鋼中の Pd の定量法を発表した<sup>290)</sup>。

Pd の吸光光度法では、p-ニトロソジメチルアニリン、p-ニトロソジフェニルアミンなどを呈色試薬として用いる方法<sup>291)</sup>、ジメチルグリオキシムやニトロソナフトールとのキレート化合物をクロロホルムで抽出する方法

<sup>291)</sup>が以前から知られているが、最近、Pd の呈色試薬として、チオキシシン<sup>292)</sup>、チオグリセリン<sup>293)</sup>、2-メルカプトベンゾオキサゾール<sup>294)</sup>、N,N-ビス(2-スルホエチル)ジチオオキサミド<sup>295)</sup>、2-ピリジナルドキシム<sup>296)</sup>の多数が報告されている。その他、含チタン鉱石中の Pd をチオ尿素で妨害成分を隠蔽したのち、チオグリコール酸で呈色させ吸光光度定量した報告<sup>297)</sup>もある。

前記神森ら<sup>290)</sup>は、これらの諸種の方法のうち、鉄鋼中の Pd の定量にチオキシシン法<sup>292)</sup>を応用し、つぎの操作を確立した。すなわち、試料を分解後 HCl 酸性において Fe その他を MIBK で抽出分離し、分離後の溶液にチオキシシンおよびクロロホルムを加え振りまぜ、Pd-チオキシシン塩をクロロホルム中に抽出する。ついで Cu の影響を除くためにクロロホルム相をチオ尿素で洗浄し、波長 505m $\mu$  における吸光度を測定する。

この方法により 2~3 の鉄鋼中の Pd を定量し、Table 3 に示す結果を得た。

Table 3. 鉄鋼中の Pd 定量結果

試料	試料秤取量(g)	Pd 定量結果
炭素鋼	0.4	0.000mg
Mn-鋼(NBS 100b)	0.4	0.000%
ステンレス鋼	0.4	0.000%
純鉄	0.1	0.00 $\mu$ g

### 15. 白金

鉄鋼中の Pt も、Au や Pd 同様従来あまり問題とされたことはないが、最近、鉄鋼中の微量 Pt の吸光光度定量法が 1~2 報告されているので紹介する。

Pt の吸光光度法としては、従来 SnCl<sub>2</sub> の存在で酢酸アミルで抽出する方法<sup>298)</sup>、p-ニトロソジメチルアニリンで呈色させる方法<sup>299)</sup>、SnCl<sub>2</sub> で Pt を還元したのちジチゾン-CCl<sub>4</sub> で抽出する方法<sup>300)</sup>などが知られており、最近では DBA<sup>\*301)</sup>、2,3-キノキサリンジチオール<sup>302)</sup>、ローダニン<sup>303)</sup>を用いる方法、また、SnCl<sub>2</sub> の存在で TTA<sup>\*\*</sup> で抽出する方法<sup>304)</sup>などが報告されている。

川畑ら<sup>305)</sup>は、これらのうちジチゾン法を検討し、従来 HCl 溶液からジチゾン-CCl<sub>4</sub> で Pt を抽出していたのを、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液からジチゾン-ベンゼンで抽出するよう改良し、この方法により高合金鋼中の Pt を定量した。

すなわち、試料を王水で分解し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を加え白煙処理後 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性溶液において、SnCl<sub>2</sub> 存在のもとにジチゾン-ベンゼンで Pt を抽出する。つぎに、Pt とともに抽出される Sn, Cu, Hg, Ag などを 6N, HCl で洗浄、除去したのち、波長 510m $\mu$  における吸光度を測定する。

これに対し神森<sup>223)</sup>は酢酸アミル抽出法<sup>298)</sup><sup>306)</sup>を応用し純鉄中の Pt を定量した。

これは、試料を王水で分解し、HCl を加え蒸発乾固をくりかえして HNO<sub>3</sub> を除去したのち、HCl 酸性溶液において SnCl<sub>2</sub> 存在のもとに、レゾルシン酢酸イソアミルで Pt を抽出し、波長 395m $\mu$  における吸光度を測定するものである。

\* 3,4-diaminobenzoic acid    \*\* 2-thenoyltrifluoroacetone



その他、重量法ではKの場合と同じく  $K_2PtCl_6$  法が古くから一般に広く利用されており、 $(NH_4)_2PtCl_6$  法、チオセミカルバジド法、チオナリド法、なども知られている。これらのうちでは後2者の有機沈殿剤を用いる方法が勝れた結果を得やすい、 $K_2PtCl_6$  法は一般的ではあるが、熟練を要する<sup>291)</sup>。

容量法では  $Pt^{4+}$  の溶液に KI を加えて生ずる  $I_2$  を  $Na_2S_2O_3$  で滴定する方法がある<sup>291)</sup>。

## 16. アンチモン

Sb はごく特殊な場合、鉄鋼に添加されることもあるが、一般には鉄鋼の性質に悪影響をおよぼすので、その混入は嫌われる。しかし、通常不純物として含有される Sb の量は 0.01% 未満であるから、実際上あまり問題とはならない。ただ、鉄鋼中の不純物としては As, Sn などとともに古くから注目されていて、その分析法も以前からかなりよく研究されている。

また、フェロアロイでは Ferro-W 中に常に少量の Sb が含有されていて、JIS の成分規格<sup>307)</sup>にその含量が規定 (0.05%以下) されているので、JIS の Ferro-W 分析方法<sup>133)</sup>には2種の吸光光度法による Sb 定量方法が規格法として規定されている。

鉄鋼中の Sb は古くは容量法<sup>308)</sup>によつて定量されていたが、最近では吸光光度法が発達し、微量分析に適したすぐれた分析法が数多く発表されているので、容量法は用いられず、もつぱら吸光光度法によつて定量され、他の方法ではポーラログラフ法が一部で利用されている程度である。

### 16.1 吸光光度法

Sb の吸光光度法としては、ローダミン B 法 (これには溶液法<sup>309)</sup>もあるが、現在では主として抽出法<sup>310)311)</sup>が用いられている) メチルバイオレット法<sup>312)</sup>、プリリアントグリーン法<sup>313)</sup>、マラカイトグリーン法<sup>314)</sup>、フェニルフルオロン法<sup>315)</sup>、クリスタルバイオレット法<sup>316)</sup>、KI法<sup>317)</sup>、 $I_2$ -ピリジン法<sup>318)</sup>、リンモリブデン酸<sup>318)</sup>、ケイモリブドパナジン酸<sup>320)</sup>、またはリンモリブドタングステン酸<sup>321)</sup>を還元してモリブデン青とする方法など多数の方法があり、最近の報告では、呈色試薬としてエチルバイオレット<sup>322)</sup>の提案、モリブデン青法の改良に関するもの<sup>323)</sup>などがあり、また、 $TiO_2$ <sup>324)</sup>および Zn 合金<sup>325)</sup>中の Sb がプリリアントグリーンで、Au-Sb 合金中の Sb が KI 法で<sup>326)</sup>、鉱石中の Sb がピロカテコールバイオレット法<sup>327)</sup>で、それぞれ定量されている。

しかし、鉄鋼中の Sb の定量にはローダミン B 法、メチルバイオレット法、およびマラカイトグリーン法が利用されているが、これらのうちではローダミン B 法が最も広く利用されている。

ローダミン B 法は、神森ら<sup>328)</sup>、LUKE<sup>329)</sup>および田中ら<sup>330)</sup>によつて、鉄鋼中の Sb の定量に応用された。

神森ら<sup>328)</sup>の方法は、試料を  $HNO_3$  で分解し、 $MnO_2$  共沈法<sup>94)</sup>により Fe その他から Sb を沈殿させ分離する。この沈殿を  $Na_2SO_3$  で溶解し、 $Ce(SO_4)_2$  で  $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$  に酸化したのち、イソプロピルエーテルで Sb を抽出し<sup>310)</sup>、これにローダミン B を加えて呈色させ、波長  $550m\mu$  における吸光度を測定するものである。

この方法はのちに JIS の Ferro-W 中の Sb の定量法<sup>133)</sup>として採用され、規格法となり、また、学振法<sup>331)</sup>としても採用されている。Ferro-W の場合は、試料を  $NaO_2$  で熔融分解し、酒石酸を含む  $H_2SO_4$  酸性溶液において、 $H_2S$  により Sb を Cu, Sn, Bi, As などとともに硫化物として沈殿させ、多量の W から分離したのち本法を適用する。

その後 KIDMAN ら<sup>332)</sup>により、試料を  $HNO_3$  と HCl で分解し、 $H_2SO_4$  を加え白煙処理をしたのち、ただちにイソプロピルエーテルで Sb を抽出し、ローダミン B で呈色させる簡易な方法が提案された。ついで、試料を  $HClO_4$  で分解後 KIDMAN ら<sup>332)</sup>の方法による、さらに簡易な方法が報告された<sup>333)</sup>。KIDMAN ら<sup>332)</sup>の方法は川口ら<sup>334)</sup>によつて検討され、若干操作を変更したのち、 $HClO_4$  分解法<sup>333)</sup>とともに学振法として採用された<sup>335)</sup>。

以上の如く、いずれも JIS 法あるいは学振法として採用され、良好な結果が得られるが、特に  $HClO_4$  分解法<sup>333)335)</sup>は操作が簡易迅速で便利である。

そのほか、試料を  $HNO_3$  その他で分解し、 $H_2SO_4$  を加え白煙処理後 NaI により Sb をヨウ化物としベンゼンで抽出し、さらに  $H_2SO_4$  溶液で逆抽出したのち、 $V^{5+}$  で Sb を酸化し、ローダミン B-ベンゼンで抽出する方法<sup>336)</sup>も報告されているが、操作が繁雑であり、精度的にも上記諸法に勝つていないと思えない。

メチルバイオレット法は、後藤ら<sup>312)</sup>によつて創案され、鉄鋼中の Sb の定量に応用<sup>337)</sup>したもので、前記ローダミン B 法と同様、 $MnO_2$  共沈法で Sb を Fe その他から分離し、 $Ce(SO_4)_2$  で酸化したのち、メチルバイオレット-酢酸アミルで抽出するものであるが、メチルバイオレットはローダミン B に比し、Fe その他の共存成分の影響が大きいため  $MnO_2$  共沈法による分離を2回行なう必要があり、操作が繁雑で、最近はあまり利用されていない。

マラカイトグリーン法は、後藤ら<sup>338)</sup>の基礎的研究を Ferro-W 中の Sb の定量に応用し、JIS 法<sup>133)</sup>としたもので、Sb 分離の前処理は前述のローダミン B 法による Ferro-W 中の Sb 定量の場合と全く同一操作である。すなわち、 $H_2S$  法および  $MnO_2$  共沈法によつて Fe その他から Sb を分離したのち、Sb を含む沈殿を HCl および  $H_2O_2$  で溶解し、 $Ce(SO_4)_2$  で Sb を酸化し、マラカイトグリーンで呈色させ酢酸アミルで抽出するものである。

### 16.2 ポーラログラフ法

5 価の Sb は分析に適しないが、3 価の Sb は鉍酸中でよい波をだす。支持塩としては  $HCl$ <sup>339)</sup>、 $H_2SO_4$ <sup>340)</sup>、 $H_3PO_4$ <sup>341)</sup>などがよく用いられ、特に HCl が良好であるが、HCl の場合 Pb とは分別できるが、 $Sn^{4+}$  の波と重複し妨害となる。しかし、これに  $H_3SO_4$  を共存させると Sn の妨害がなく、非常によい波形が得られる<sup>342)</sup>ので、一般には  $HCl-H_2SO_4$  が多く用いられている。

鉄鋼中の Sb をポーラログラフ法で定量した例は少ないが、後藤ら<sup>342)</sup>は、試料を吸光光度法の場合と同様  $HNO_3$  で分解し、 $MnO_2$  共沈法によつて Sb を Fe その他から分離したのち、残余の Fe を硫酸ヒドラジンで還元し、 $HCl-H_2SO_4$  を支持塩として、0~0.4V 間のポ

ーラログラムをとる、直流ポーラログラフ定量法を報告している。

これは太田<sup>343)</sup>が追試して良好な結果を得ている。

## 17. スカンジウム

鉄鋼中の Sc の定量についての研究は、現在のところ神森ら<sup>344)</sup>の吸光光度法による定量の報告が唯一のものである。

Sc の呈色試薬としては、XO<sup>345)</sup>~<sup>347)</sup>、ケルセチン<sup>348)</sup>、エリオクロムシアニンR<sup>349)</sup>、ポンタクロムアズールプル-B<sup>350)</sup>、アントラルフィン-2,6-ジスルホン酸<sup>351)</sup>など多数が報告されているが、最近、アルセナゾⅢ、2,4-スルホクロフェノールR、および2,4-スルホクロフェノールが推奨されている<sup>352)</sup>。

Fe その他から Sc の分離については、TTA-ベンゼン抽出法が多く用いられ<sup>353)</sup>~<sup>355)</sup>、その他抽出法では、TTA-キシレンで抽出する方法<sup>356)</sup>、ジアンチピリルメタン-クロロホルム抽出法<sup>357)</sup>、pH 2.5 においてトリン、2-スルホ-4-クロフェノール R およびジフェニルグアニジン共存のもとにクロロホルム-ブチルアルコール混合溶媒で抽出する方法<sup>358)</sup>などが報告されている。

抽出法以外では、0-ニトロフェニルヒ酸を用いて、Fe、Cr、などから Sc を沈殿させ分離した報告<sup>359)</sup>がある。

前記神森ら<sup>344)</sup>は、試料を HCl で分解し、アスコルビン酸で Fe を還元したのち、上記 TTA-ベンゼン抽出法を用い Sc を抽出し、これを HCl で逆抽出する。HClO<sub>4</sub> を加え白煙処理し有機物を分解したのち、pH 1.8 の溶液においてアルセナゾⅢ を加え Sc を呈色させ、波長 675m $\mu$  における吸光度を測定し、鉄鋼中の Sc を定量した。

## 18. セ レ ン

鉄鋼中の Se の定量法には、重量法、容量法、吸光光度法などあり、従来いずれも利用されていたが、最近では他の元素の場合と同様、吸光光度法が多く用いられている。

### 18.1 重量法

Se は SO<sub>2</sub>、ヒドラジン、NH<sub>2</sub>OH、H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub> などによつて容易に還元され、金属状となつて沈殿し、他元素から分離される。重量法ではもつぱらこの事実を利用し、沈殿した金属状 Se を 100~105°C で乾燥し、Se として秤量する方法が行なわれている。

ただこの場合、Te が共沈しやすいため、この方法における Se と Te の分離条件が種々研究されている<sup>360)</sup>~<sup>362)</sup>。これらによると HCl 溶液、または H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> あるいは HClO<sub>4</sub> を含む HCl 溶液から SO<sub>2</sub> により分離を行なうのが最も便利で、Fig. 1 に示すごとく HCl 濃度 8.5N 以上で Se のみが完全に沈殿する。

その他の分離方法では、As<sup>363)</sup>または Fe(OH)<sub>3</sub><sup>364)</sup> を捕集剤として SnCl<sub>2</sub> により Se を還元し共沈させる方法。CuSO<sub>4</sub> を捕集剤として H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>OH で Se を還元し共沈させる方法<sup>365)</sup>、EDTA の存在においてチオ尿素で Se を沈殿させる方法<sup>366)</sup>、Se をセレン化水素や臭化セレンとして蒸留して分離する方法<sup>367)</sup>~<sup>369)</sup>、MIBK で Fe その他を抽出し Se を溶液中に残す方法<sup>370)</sup>~<sup>371)</sup>、

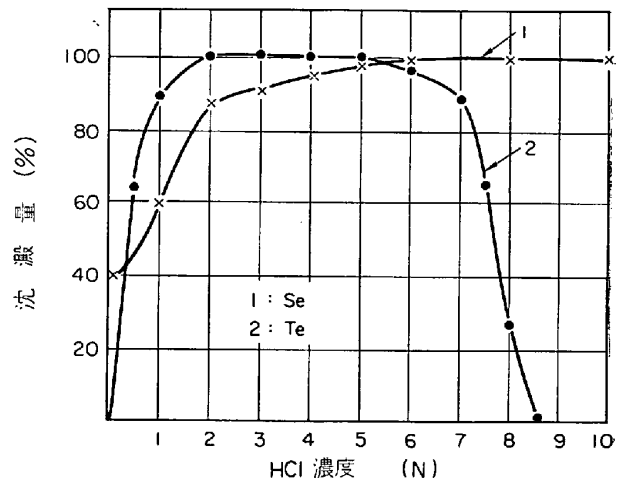


Fig. 1. Se, Te の SO<sub>2</sub> による沈殿

イオン交換樹脂を用いる分離法<sup>372)</sup>~<sup>373)</sup>、などが報告されている。

鉄鋼中の Se の定量法としては、試料を HNO<sub>3</sub> で分解し、HClO<sub>4</sub> を加え白煙処理を行ない HNO<sub>3</sub> を駆除し、ついで、3~5N の HCl 酸性溶液において SnCl<sub>2</sub> により Se および Te を沈殿させたのち、この沈殿を溶解し今度は 8.5~9.5N の HCl 酸性溶液において SO<sub>2</sub> により Se のみを沈殿させる方法<sup>362)</sup>が報告されているが、最近あまり利用されていないようである。

### 18.2 容量法

容量法では、HCl 酸性溶液において H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> を KI により還元し Se とし、遊離した I<sub>2</sub> を S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> で滴定する方法<sup>374)</sup>、同じく遊離した I<sub>2</sub> を AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> で滴定する方法<sup>375)</sup>、SeO<sub>3</sub><sup>-</sup> を KMnO<sub>4</sub> で酸化し、KMnO<sub>4</sub> の過剰を FeSO<sub>4</sub> で滴定する方法<sup>376)</sup>、30% アルコール溶液において H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> に Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を加えて PbSeO<sub>4</sub> を沈殿させ、この沈殿中の Pb を EDTA で滴定する方法<sup>377)</sup> または、前記 CuSO<sub>4</sub> を捕集剤とし H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>OH で Cu と Se を共沈させる方法において、この沈殿中の Cu を EDTA で滴定する方法<sup>365)</sup>などのキレート滴定法による間接定量法、その他種々の方法が報告されているが、鉄鋼中の Se の定量にはつぎのヨウ素滴定法<sup>378)</sup>が多く用いられている。

鉄鋼試料を HCl と HNO<sub>3</sub> で分解し HClO<sub>4</sub> を加え白煙処理を行なう。ついで HCl 酸性溶液において H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> を加え、加温し Se を還元し金属状 Se とし沈殿させる。この沈殿を HNO<sub>3</sub> に溶解し H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> とする。尿素を加えて NO<sub>2</sub> を分解したのち、KI を加え遊離した I<sub>2</sub> を澱粉を指示薬とし、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> で滴定する。

### 18.3 吸光光度法

従来は、重量法同様 SeO<sub>3</sub><sup>-</sup> を SnCl<sub>2</sub><sup>379)</sup>~<sup>380)</sup>、ヒドラジン<sup>381)</sup>などで還元し、沈殿した金属状 Se のコロイド溶液の波長 260m $\mu$  付近の吸光度を測定する方法。容量法と同様 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> に KI を加えて、還元して生成した金属状 Se と遊離した I<sub>2</sub> のコロイド溶液の波長 352m $\mu$  における吸光度を測定するか、あるいは、このコロイド溶液に澱粉を加えて生じる青色の波長 615m $\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>382)</sup>などが用いられていたが、最近では 3,3-ジアミノペンジン<sup>383)</sup>~<sup>384)</sup>、0-フェニレンジア

ミン<sup>385)386)</sup>, 1,8-ナフチレンジアミン<sup>387)</sup>, 2,3-ジアミノナフタレン<sup>388)389)</sup>, 2,2-ジアントリミド<sup>390)</sup>, メルカプトベンザミダゾール<sup>391)</sup>, 4,5-ジアミノ-6-チオピリミジン<sup>392)</sup>, などを用いる方法が報告されている。

これらのうち、鉄鋼中の Se の定量には 3,3-ジアミノベンジジンによる方法が利用されている。この方法には呈色溶液をそのまま測定する溶液法<sup>393)</sup>と、錯体をトルエンで抽出し測定する抽出法<sup>394)</sup>とがあるが、後者が多く用いられている。また、この方法は鉄鋼以外、金属 Te 中<sup>395)</sup>, 硫化鉄中<sup>394)</sup>, Bi-Te 中<sup>395)</sup>, 生体中<sup>396)</sup>の Se の定量など多方面に広く利用されている。この方法の鉄鋼への応用は CHENG<sup>397)</sup>が、トルエン抽出法によりステンレス鋼中の Se を定量したのが最初である。その後大沼ら<sup>398)</sup>によつて改良され、現在この方法が学振法として採用され、広く一般に用いられている<sup>399)</sup>。

この方法は、試料を分解後、EDTA を含む pH 2.5 の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に 3,3-ジアミノベンジジンを加え、さらに pH を 6~7 にあげ Se を呈色させ、これをトルエンで抽出し、波長 420m $\mu$  における吸光度を測定するもので、良好な結果が得られるが、ただ、微量の Se の場合やや感度が不足であるから、これに対して、多量の試料を用い、前述の As を捕集剤として Se を As とともに共沈させ、Fe その他から分離する方法で処理したのち、本法を適用する方法<sup>393)</sup>、また、これも前述の MIBK であらかじめ Fe その他を抽出分離する方法で処理したのち、本法を適用する方法<sup>370)</sup>などの改良案が報告されている。なお、これらの改良案のうち、前者は大沼らの方法<sup>398)</sup>とともに学振法として採用されている<sup>399)</sup>。

## 19. テルル

鉄鋼中の Te の定量には、重量法、容量法、および吸光度法が通常用いられ、一部ではポーラログラフ法も試みられている。

### 19.1 重量法

Te は Se 同様、SO<sub>2</sub>、ヒドラジン、NH<sub>2</sub>OH、H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub> などによつて容易に還元され、金属状となつて沈殿し、他元素から分離される。Te と Se の分離は、これも前述の HCl の濃度の差を利用する方法が便利である。重量法では、上記の方法で金属状 Te のみを沈殿させ、この沈殿を 100~105°C で乾燥し、Te として秤量するのが最も一般的である。

その他、金属状 Te を HNO<sub>3</sub> で処理し、400°C 以上で加熱して TeO<sub>2</sub> とする方法<sup>400)</sup>、塩化テトラフェニルヒ酸により、[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>として秤量する方法<sup>400)</sup>などもあるがあまり利用されていない。

なお、Te と Fe その他の元素との分離方法としては TBP<sup>401)402)</sup>、酢酸ブチル<sup>403)</sup>、MIBK<sup>404)</sup>などを用いる抽出法による Fe その他からの分離、イオン交換樹脂を用いる分離法<sup>405)~407)</sup>などが報告されている。

鉄鋼中の Te の定量方法としては、前述 18.1 の Se 定量法における Se 分離後の母液から定量する方法<sup>362)</sup>がある。すなわち 18.1 に述べた操作により Se を母液した母液をうすめ HCl 濃度を 2~4N とし、加熱後 SO<sub>2</sub> により Te を沈殿させる。

そのほか、炭素鋼中の Te の定量法として、試料を HCl

と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で分解し HCl 溶液から HCl-ヒドラジンまたは SO<sub>2</sub> で Te を還元し、金属状として沈殿させ分離定量する簡易な方法<sup>408)</sup>も報告されているが、これは Se を含まぬ場合にのみ適用できる。

### 19.2 容量法

容量法としては、Se と同様なヨウ素滴定法<sup>409)</sup>、KMnO<sub>4</sub> 滴定法<sup>376)</sup>のほか、TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> で酸化し、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> の過剰を FeSO<sub>4</sub> で滴定する方法<sup>410)</sup>、Te<sup>4+</sup> または Te<sup>6+</sup> を TiCl<sub>3</sub> で滴定する方法<sup>411)</sup>などがある。

これらのうち、鉄鋼中の Te の定量には KMnO<sub>4</sub> 滴定法およびヨウ素滴定法が利用されている。

KMnO<sub>4</sub> 滴定法<sup>412)</sup>は、試料を NH<sub>4</sub>F および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で分解し、SnCl<sub>2</sub> で Te を還元し金属状として沈殿させる。この沈殿を HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で処理したのち、KMnO<sub>4</sub> で Te を酸化し、過剰の MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> を FeSO<sub>4</sub> で滴定する。

ヨウ素滴定法<sup>413)</sup>は、Se の場合と同様試料を分解し、HCl 溶液において SnCl<sub>2</sub> により Te を還元し金属状 Te として沈殿させる。この沈殿を HNO<sub>3</sub> に溶解したのち、KI を加え遊離した I<sub>2</sub> を澱粉を指示薬として S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> で滴定する。

### 19.3 吸光度法

Te の吸光度定量法としては、Se と同様 TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> を SnCl<sub>2</sub><sup>379)380)</sup>、H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub><sup>414)</sup>などで還元し、沈殿した金属状 Te のコロイド溶液の吸光度を測定する方法、酸性溶液において TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> に KI を加えて生じる黄色の吸光度を測定する方法<sup>415)416)</sup>、チオ尿素を用いる方法<sup>417)</sup>、DDC-Te をベンゼン<sup>418)</sup>、CCl<sub>4</sub><sup>419)</sup>、または TBP<sup>420)</sup> で抽出する方法、KCNS の存在において Te のチオ尿素錯塩を TBP で抽出する方法<sup>421)</sup>、などがあり、その他、1,1-ジアントリミド<sup>422)</sup>、ビスムチオール<sup>423)</sup>、ジアンチピリルメタン<sup>424)</sup>などを用いる方法、リンテルルモリブデン酸の黄色を利用する方法<sup>425)</sup>、ケイモリブデン酸による間接法<sup>426)</sup>などが報告されている。

鉄鋼中の Te の定量法としては、試料を HCl と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で分解し、SnCl<sub>2</sub> により金属状 Te を沈殿させ分離する。沈殿を HNO<sub>3</sub> で溶解し、NH<sub>4</sub>OH で中和、HCl 酸性としたのち、尿素および KI を加えて黄色を呈させ、波長 335m $\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>427)</sup>、上記と同じく SnCl<sub>2</sub> により沈殿させた金属状 Te を HNO<sub>3</sub> で溶解し、これにチオ尿素を加え Te を呈色させ、波長 350m $\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>428)</sup>、試料分解後 KMnO<sub>4</sub> で Te を 6 価とし MIBK で Fe その他を抽出し分離する。水溶液中の Te<sup>6+</sup> を煮沸により還元したのち、ふたたび MIBK 抽出により今度は Te<sup>4+</sup> を抽出する。つぎに Te を水で逆抽出し、以下上記と同じチオ尿素法により Te を定量する方法<sup>404)</sup>、KCNS 共存のもとに Fe を TBP により抽出したあと、チオ尿素法により Te を定量する方法<sup>402)</sup>、Te を SnCl<sub>2</sub> により金属状として沈殿分離したのち、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性において DDC を加え生成した Te-DDC 塩をベンゼンで抽出し、波長 340m $\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>418)</sup> などがある。

これらの方法のうち、チオ尿素法が最も再現性が良好だといわれている。

### 19.4 ポーラログラフ法

Ag, Cu などの非鉄金属中の Te の定量には比較的よく利用されている<sup>429)~432)</sup>。これらの場合も一般に適当な還元剤を用い金属状 Te として沈殿させ分離したのち、定量を行なうのが普通である。支持塩としては直流ポーラログラフ法の場合、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$  が使用されているが、交流ポーラログラフ法では  $\text{H}_3\text{PO}_4$  が推奨されている<sup>429)</sup>。

鉄鋼中の Te の定量にはあまり利用されていないが、最近、鑄鉄中の微量の Te が、試料分解後、HCl 溶液においてアスコルビン酸で Fe を還元し、つぎに Se を捕集剤として加え、 $\text{SO}_2$  と HCl-ヒドラジンで Se とともに Te を金属状として沈殿させる。この沈殿を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  白煙処理により Se を揮散除去したのち、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  を支持塩としてオシロ・ポーラログラフで定量された<sup>433)</sup>。

## 20. トリウム

従来 Th もあまり問題となつたことがないが、最近、鉄鋼中の微量の Th が、川畑ら<sup>434)</sup>および神森ら<sup>435)</sup>によつて、それぞれ吸光光度法により定量された。

Th の吸光光度法における呈色試薬としては、トリン<sup>436)437)</sup>、ネオトリン<sup>438)</sup>、キナリザリン<sup>439)</sup>、ナフタザリン<sup>440)</sup>、ケルセチン<sup>441)</sup>、 $\text{XO}^{442)}$ 、EBT<sup>443)</sup>、アルセナゾⅢ<sup>444)445)</sup>、MTB<sup>446)</sup>、アリザリブラック SN<sup>447)</sup>、ジブロムアルセナゾ<sup>448)</sup>などが報告されている。

これらのうち、以前はトリンが最も多く利用されていたが、最近呈色感度のすぐれているところから、アルセナゾⅢが広く用いられるようになった。前記鉄鋼中の Th の定量においても、両者ともにアルセナゾⅢを使用している。

川畑ら<sup>434)</sup>の方法は、試料を分解後、磁気水銀陰極電解法により Fe その他を分離したのち、HCl 酸性溶液において、Zr をシュウ酸で隠蔽し、残余の Fe をアスコルビン酸で還元し、アルセナゾⅢで Th を呈色させ波長  $665\text{m}\mu$  における吸光度を測定するのに対し、神森ら<sup>435)</sup>の方法は、試料を  $\text{HNO}_3$  で分解し、そのまま  $\text{HNO}_3$  酸性溶液において、尿素およびアルセナゾⅢを加え Th を呈色させ、波長  $662\text{m}\mu$  における吸光度を測定するもので、操作がいちじるしく簡易になつている。ただし、前者が Zr 1mg まで共存は許されるのに対し、後者は Zr が共存すると適用できない不便がある。

分離法としては上記水銀陰極電解法のほか、水酸化物、シュウ酸塩などとして沈殿させる方法もあるが、最近 8-アセトキシキノリン<sup>449)</sup>、キナルジン<sup>450)</sup>、N-フェニルアントラニル酸<sup>451)</sup>などの有機試薬により沈殿させ分離する方法も報告されている。しかし、Th の場合、U、希土類元素などからの分離が重要で、これには、TOA<sup>\*\*</sup><sup>452)</sup>、TBP<sup>453)</sup>、ジベンチルスルホキシド<sup>454)</sup>などによる抽出分離法が多く用いられている。

容量法では、Th は EDTA とのキレート生成定数が  $\text{Fe}^{3+}$  のそれと匹敵するほど大きく、しかも、Th と鋭敏に反応する指示薬が容易に得られるので、最近はおつぱらキレート滴定法が利用されている。これには指示薬として  $\text{XO}^{455)}$ 、ネオトリン<sup>456)</sup>などのほか数多くのものが

使用されている<sup>457)</sup>が、マンデル酸アゾクロモトローブ酸も新しい指示薬として報告された<sup>458)</sup>。

## 21. ウラン

鉄鋼中の U は、重量法、容量法、および吸光光度法によつて、主として定量されている。

### 21.1 重量法

重量法として最も正確であり、したがつて多く用いられているのは、U を  $\text{NH}_4\text{OH}$  で  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  として沈殿させたのち、強熱して  $\text{U}_3\text{O}_8$  として秤量する方法<sup>459)</sup>である。そのほか、U をクペロンで沈殿させ、これを強熱して  $\text{U}_3\text{O}_8$  とする方法<sup>460)</sup>、U をオキシソで沈殿させたのち、 $135\sim 140^\circ\text{C}$  で乾燥し  $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$  として秤量する方法<sup>461)</sup>などがあり、最近沈殿剤として、8-アセトキシキノリン<sup>462)</sup>、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール<sup>463)</sup>、p-アミノベンゼン<sup>464)</sup>などが報告されているが、一般に重量法は他の方法に比し利用される度合いが少ない。

鉄鋼中の U の定量法としては、 $\text{U}^{6+}$  は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液においてクペロンにより沈殿せず、 $\text{U}^{4+}$  は沈殿する事実を利用して、まず  $\text{U}^{6+}$  の状態においてクペロンにより、Fe, Ti, V, Zr などを沈殿させ分離したのち、U を還元し 4 価として、今度は U のみをクペロンで沈殿させる方法<sup>460)</sup>、あらかじめエーテルで Fe の大部分を抽出し分離したのち、上記の操作による方法<sup>460)</sup>、または、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  により  $\text{U}^{4+}$  は沈殿するが、 $\text{Fe}^{2+}$  は沈殿しない性質を利用して Fe と分離したのち、 $\text{CO}_3^{2+}$  塩の存在において  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  により Al, Zr, Ti などを沈殿させ分離し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  で U を沈殿させる方法<sup>459)</sup>などがある。

### 21.2 容量法

容量法では  $\text{U}^{6+}$  を Zn-アマルガム<sup>465)466)</sup>、Zn<sup>467)</sup>、Cd-アマルガム<sup>468)</sup>、Cd<sup>469)</sup>、Pb<sup>470)</sup>、Hg<sup>471)</sup>、Cu<sup>472)</sup>、Al<sup>467)</sup>、Mg<sup>467)</sup>、Bi-アマルガム<sup>473)</sup>、Bi<sup>474)</sup>、 $\text{SnCl}_2$ <sup>475)</sup>、などで 4 価に還元したのち、これを  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ <sup>476)</sup>、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>477)</sup>、 $\text{KMnO}_4$ <sup>478)</sup>などで滴定するのが普通である。その他キレート滴定法では  $\text{U}^{6+}$  をアスコルビン酸で還元したのち、過剰の EDTA と反応させ、過剰の EDTA を XO を指示薬として Th 標準液で逆滴定する方法<sup>479)</sup>がある。

鉄鋼中の U の定量法としては、試料を HCl で分解しただちに  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  により U を沈殿させ、大部分の Fe から分離する。沈殿を  $\text{HNO}_3$  で溶解し  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加え白煙処理したのち  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  により今度は残余の Fe, Mo, Cr などを沈殿させ分離し、U を Zn-アマルガムで還元し、 $\text{KMnO}_4$  標準液で滴定する方法<sup>478)480)</sup>がある。

### 21.3 吸光光度法

U の呈色試薬としては、 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>481)482)</sup>、オキシソ<sup>483)</sup>、チオシアン酸<sup>484)</sup>、ネオトリン<sup>485)</sup>、トリン<sup>486)</sup>、ジベンゾイルメタン<sup>487)</sup>、2-アセトアセチルピリジン<sup>488)</sup>、ニトロソ R 塩<sup>489)</sup>、ケルセチン<sup>490)</sup>、PAN<sup>491)492)</sup>、PAR<sup>493)</sup>、5-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン<sup>494)</sup>、 $\text{XO}^{495)}$ 、クロロホスホナゾⅡ<sup>496)</sup>、アルセナゾⅢ<sup>444)497)</sup>などの多数が報告されている。

\* eriochrome black T    \*\* tri-n-octylamine

これらのうち、最近アルセナゾⅢが注目され、鉱石<sup>497)</sup>、Al地金<sup>498)</sup>、鉄鋼<sup>499)</sup>などのなかのUの定量に利用されている。

吸光光度法における前処理としてのUの分離法としては、抽出法が多く用いられている。抽出法では、TBP<sup>500)</sup>~<sup>503)</sup>、TOA<sup>504)</sup>~<sup>505)</sup>、TOPO<sup>506)</sup>~<sup>507)</sup>、TLA<sup>508)</sup>などを抽出剤として用いる方法がよく利用され、これらにより鉱石<sup>493)</sup>、Zr合金<sup>503)</sup>、Zr-Al合金<sup>506)</sup>、金属Al<sup>507)</sup>、Fe、Zr、Al、Tiその他<sup>506)</sup>~<sup>507)</sup>からUが抽出分離された。また、ウラニル塩をエーテル<sup>509)</sup>あるいは酢酸エチル<sup>510)</sup>で、U-クペロン塩をエーテル<sup>511)</sup>、U-ローダミンB塩をベンゼン<sup>512)</sup>それぞれ抽出することも行なわれている。

抽出法以外ではイオン交換分離法も比較的多く利用され、陽イオン交換樹脂によりUとCd<sup>513)</sup>、UとTh<sup>514)</sup>、陰イオン交換樹脂によりUと希土類元素<sup>515)</sup>、UとCd<sup>516)</sup>、UとBi<sup>517)</sup>が分離された。その他原子力関係では多数の報告がある。また、磁気水銀陰極電解法による分離も古くから用いられている<sup>509)</sup>。

鉄鋼中のUの定量法としては、イオン交換樹脂によりUをFeその他から分離したのち、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によりUを呈色させ吸光度を測定する方法<sup>518)</sup>~<sup>519)</sup>、試料をHClとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で分解し、液状Zn-アマルガムでUを4価に還元したのち、UをアルセナゾⅢで呈色させ吸光度測定する方法<sup>499)</sup>などが報告されている。後者のアルセナゾⅢ法<sup>499)</sup>はFeその他共存のまま定量を行なうので、操作が簡易であり、迅速性も大であるが、Zr、Hf、Thなどが妨害となるので、これらが共存する場合は適用できない。

なお、アルセナゾⅢとUの反応は、U<sup>6+</sup>よりもU<sup>4+</sup>のほうが呈色感度が大きい<sup>499)</sup>。

## 22. イットリウム

鉄鋼中のYは従来問題とされたことがなく、定量もされなかつたが、最近成田ら<sup>520)</sup>および神森<sup>521)</sup>が吸光光度法によつて定量を行なつた。

Yの定量には、重量法、容量法に良法がない。一般に吸光光度法、炎光光度法、その他の機器分析により行なわれている。

吸光光度法における呈色試薬としては、ヘマトキシリン<sup>522)</sup>、アリザリンレッドS<sup>523)</sup>、オキシシン<sup>524)</sup>、ピロカテコールバイオレット<sup>525)</sup>、プロモピロガロールレッド<sup>526)</sup>、PAN<sup>527)</sup>、XO<sup>528)</sup>、アルセナゾ<sup>529)</sup>、アルセナゾⅢ<sup>444)</sup>、ステルパゾ<sup>530)</sup>、MTB<sup>531)</sup>、クロムアズロールS<sup>532)</sup>などが報告されている。

これらのうち、アルセナゾがTa-Y合金中のY<sup>533)</sup>、MTBがNi-Cr合金<sup>534)</sup>およびBe-Cu合金<sup>531)</sup>中のYの定量、アルセナゾⅢがCu-Y合金およびNi-Cr合金中のYの定量<sup>535)</sup>にそれぞれ用いられた。

鉄鋼中のYについては、前記成田ら<sup>520)</sup>は、試料をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で分解、HNO<sub>3</sub>で酸化し、Feその他を磁気水銀陰極電解法で分離したのち、KCNを錯化剤として加え、PANでYを呈色させ、これをエーテルで抽出し、吸光度を測定する方法で定量を行なつた。また、神森<sup>521)</sup>は、試料をHNO<sub>3</sub>とHClO<sub>4</sub>で分解し、HClO<sub>4</sub>白煙処理

を行ないHNO<sub>3</sub>を駆除したのち、上記と同じく磁気水銀陰極電解法でFeその他を分離し、そのあとpH3の溶液においてアルセナゾⅢを加えYを呈色させ、吸光度を測定する方法で定量を行なつた。

## 23. 亜鉛

鉄鋼中のZnは、吸光光度法その他微量分析法の発達しない以前は、主としてオキシシンによる重量法<sup>536)</sup>によつて定量されていたが、最近吸光光度法およびポーラログラフ法が多く用いられている。また、Cdの項でも述べたように原子吸光光度法も試みられている。容量法は鉱石、平炉ダストなど多量のZnを含む試料の場合、現在も広く用いられている。容量法では、古くからK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>滴定法<sup>537)</sup>~<sup>539)</sup>が一般に広く利用されているが、最近キレート滴定法<sup>540)</sup>~<sup>543)</sup>も多く用いられている。しかし、鉄鋼中のZnの定量に容量法は用いられたことがないので記述を省略する。

### 23.1 重量法

重量法には、上記オキシシン法のほか、ZnO法<sup>544)</sup>、ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>法<sup>545)</sup>、Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>法<sup>545)</sup>、ZnHg(CNS)<sub>4</sub>法<sup>546)</sup>、キナルジン酸法<sup>547)</sup>、サリシルアルトキシム法<sup>548)</sup>、メチレン青法<sup>549)</sup>など数多くの方法があるが、これらを鉄鋼中のZnの定量に応用するには、いずれの方法でも多量に共存するFeを、あらかじめ分離しておく必要がある。つぎで紹介するアクリジン法<sup>550)</sup>はFe<sup>2+</sup>は沈殿せず妨害とならないから、Feを還元しておけばFe共存のままZnを沈殿させることができ便利である。

すなわち、試料をHClで分解し、H<sub>2</sub>SによりFeを還元すると同時に、Cuその他を硫化物として沈殿させ分離する。これにNH<sub>4</sub>CNSの存在においてアクリジンを加えZnを沈殿させたのち、沈殿をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で湿し乾燥後950°Cで強熱する。この方法により鉄鋼中の0.002%以上のZnの定量が可能である。

### 23.2 吸光光度法

吸光光度法ではジチゾン法<sup>551)</sup>およびジコン法<sup>552)</sup>が古くから知られており、現在でも一般に最も広く利用されている。その他、ジフェニルアニリン<sup>553)</sup>、p-アミノフェノール<sup>554)</sup>、2-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール<sup>555)</sup>、PAN<sup>556)</sup>、XO<sup>557)</sup>、DDC<sup>558)</sup>などを用いた報告もあるが、一般的とはなっていない。鉄鋼中のZnもジチゾン法およびジコン法によつて定量されている。

ジチゾン法では、普通Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でCu、Cdなどの妨害成分を隠蔽したのち、Znとジチゾンを反応させ、これをCCl<sub>4</sub>で抽出し、過剰のジチゾンをNa<sub>2</sub>Sで洗浄除去後、吸光度の測定を行なう<sup>551)</sup>~<sup>559)</sup>。鉄鋼中のZnも従来はこの方法で定量が行なわれていた<sup>560)</sup>。しかし、その後Zn-ジチゾン塩をベンゼンで抽出する方法<sup>561)</sup>が提案された。ベンゼンで抽出する方法はCCl<sub>4</sub>で抽出する方法に比し、抽出能率がよく操作が簡易、迅速になる利点がある。その操作の要旨はつぎの如くである。

試料分解後、クエン酸の存在においてpHを8.3とし、ジチゾン-ベンゼンでZn、Cu、Pbなどを抽出しFeその他から分離する。ベンゼン相中のZnをHClで

\* trioctylphosphine oxide \*\* trilaurylamine

逆抽出し、この溶液に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  および  $\text{KCN}$  を加え、 $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  などを隠蔽し、 $\text{pH} 6$  においてふたたびジチゾン-ベンゼンで  $\text{Zn}$  の抽出を行ない、以下、上記と同様に操作して吸光度の測定を行なう。

ジコン法はジチゾン法より感度はやや劣るが、ジチゾン法に比し熟練を要せず操作は容易である。ジコン法による鉄鋼中の  $\text{Zn}$  の定量法にも種々の方法<sup>562)~564)</sup>が提案されているが、ここでは著者がこれらの方法を検討して得た改良案<sup>565)</sup>を紹介する。

試料分解後、ジチゾン法の場合と同様、ジチゾン-ベンゼン抽出により  $\text{Zn}$  を  $\text{Fe}$  その他から分離し、ベンゼン相を  $\text{NH}_4\text{OH}$  で洗浄し過剰のジチゾンを除去する。つぎに  $\text{HCl}$  で  $\text{Zn}$  を逆抽出したのち、シアンアセトアミドを加え  $\text{Cu}$  を隠蔽し、 $\text{pH} 9$  においてジコンにより  $\text{Zn}$  を呈色させ吸光度を測定する。

### 23.3 ポーラログラフ法

$\text{Zn}$  は種々な支持塩のもとに可逆性の良いポーラログラムが得られるため、微量  $\text{Zn}$  の定量には各方面でポーラログラフ法が広く利用され、鉄鋼中の  $\text{Zn}$  の定量にもかなり多く用いられている。

たとえば前川ら<sup>566)</sup>は、前述の吸光光度法の場合と同様な操作により、ジチゾン-クロロホルムにより  $\text{Zn}$  を抽出し、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$  を支持塩として直流ポーラログラフ法により  $\text{Zn}$  を定量した。加瀬ら<sup>567)</sup>は、同じくジチゾン-クロロホルムで  $\text{Fe}$  その他から  $\text{Zn}$  を分離したのち、酢酸アンモニウム- $\text{NH}_4\text{CNS}$  を支持塩として、交流ポーラログラフ法により  $\text{Zn}$  を定量した。田島ら<sup>568)</sup>は、 $\text{MIBK}$  で  $\text{Fe}$  を抽出分離しつぎに陰イオン交換樹脂を用いて  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  などを分離したのち、 $\text{HCl}$  を支持塩としてク形波ポーラログラフ法により  $\text{Zn}$  を定量した。大久保ら<sup>569)</sup>は、試料分解後、直接陰イオン交換樹脂により  $\text{Fe}$  その他を分離した

のち、酢酸ナトリウムを支持塩として直流ポーラログラフ法により  $\text{Zn}$  を定量した。これらのうちでは大久保ら<sup>569)</sup>の方法が最も操作が簡易で、特殊な試料でないかぎり結果も良好である。

## 24. 希土類元素

希土類元素は周知のように Table 4 に示す 15 元素からなる。しかし、鉄鋼中に添加される希土類元素はミッシュメタルを母合金としている。このミッシュメタルは希土類の天然鉱石を還元したままの希土類金属の混合物であるから、使用原鉱石の種類や抽出方法によつて各元素の含有比率が異なり、ミッシュメタルの組成は一定ではない。さらに、 $\text{Ce}$  の多い合金、あるいは  $\text{La}$  の多い合金など種々な合金も市販されているが、大略の組成は Table 5 の範囲である。

したがつて、鉄鋼中の希土類元素は  $\text{Ce}$  と  $\text{La}$  で約 80% を占めている。このため分析も通常全希土を定量し元素別には  $\text{Ce}$  および  $\text{La}$  を定量することがある程度で他の元素は微量であるから個別的に定量することはほとんどない。一般には全希土類元素を重量法によつて定量し、もし必要があれば重量法によつて得られた希土類酸化物の中の  $\text{Ce}$  および  $\text{La}$  を吸光光度法、あるいは炎光光度法によつて定量するのが普通である。よつて、以下全希土類元素、 $\text{Ce}$  および  $\text{La}$  の定量法について記述する。

### 24.1 全希土類元素の定量

前述のように鉄鋼中の全希土類元素の含量は、普通重量法によつて定量するが、その方法は、試料を 6N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で分解、濾過後、 $\text{HF}$  で全希土類元素をフッ化物として沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、沈殿を強熱、酸化物として秤量<sup>571)</sup>してもよいが、これでは若干高値を得る傾向があるので、フッ化物の沈殿を  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Table 4. 希土類元素および吸光光度定量に使用される波長 (塩化物溶液)<sup>570)</sup>

元 素 名	記 号	波 長 (m $\mu$ )*	○印の波長を用いた場合の妨害元素
ランタン	La		
セリウム	Ce		
プラセオジウム	Pr	○440, 482.5, 590	Sm, Ho, Er
ネオジウム	Nd	522.3, ○575.5, 742.5, 868	Pr
プロメシウム	Pm		
サマリウム	Sm	○401.6, 1095, 1250	Eu, Dy
ユーロピウム	Eu	○394.3	Sm, Dy, Ho
ガドリニウム	Gd	○272.7, 275.6	
テルビウム	Tb	○219	
ジスプロシウム	Dy	○911, 1102	Yb, Ho
ホルミウム	Ho	416.1, ○536.5, 641	Er
エルビウム	Er	○379.3, 523.5, 654	Dy, Eu
ツリウム	Tm	○682.5, 781	Nd
イッテルビウム	Yb	950, ○973	Er, Dy
ルテチウム	Lu		

\* ○印は最適波長

Table 5. ミッシュメタルの組成

Ce	La	Nd	Pr	その他の希土類元素	Fe	Si, Ca, C, Al
45~55%	22~30%	15~18%	~5%	2%	0.5~3%	tr.

および  $\text{HNO}_3$  で溶解し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  で  $\text{Ce}^{4+}$  を  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{4+}$  は  $\text{HF}$  によつて沈殿しない) に還元したのち、 $\text{HF}$  で再沈殿させ、以下、前記と同様に操作する<sup>572)</sup>のが、より正確な結果が得られる。塩基性鋼滓の場合は、試料を分解後、 $\text{NH}_4\text{OH}$  により全希土類元素を  $\text{Fe}$  とともに水酸化物として沈殿させ、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  などから分離したのち、沈殿を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解し、ついで  $\text{Ce}$  をアスコルビン酸で還元し (この場合  $\text{H}_2\text{O}_2$  では  $\text{Fe}$  が共存するので還元が完全に行なわれない) 以下上記と同様にフッ化物として沈殿させ、重量法により定量を行なう<sup>573)</sup>。

吸光光度法では、 $\text{Th}$  を捕集剤として加え、上記と同様にフッ化物として  $\text{Th}$  とともに沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離し、つぎに全希土類元素をシユウ酸塩として沈殿させ、さらにイオン交換樹脂を用いて  $\text{Th}$  を完全に除去したのち、アルセナゾで呈色させ、波長  $580\text{m}\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>574)</sup>が提案されている。

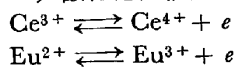
全希土類元素のための呈色試薬としては、上記アルセナゾ<sup>574)</sup><sup>575)</sup>のほか、ピロカテコールバイオレット<sup>576)</sup>、 $\text{P AR}$ <sup>577)</sup>、 $\text{PAN}$ <sup>578)</sup>、 $\text{XO}$ <sup>579)</sup>、 $\text{タイロン}$ <sup>580)</sup>などが報告されている。

なお、希土類元素は  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  などの溶液において Table 4 にその 1 例を示したように、多くはそれぞれ特徴のある吸収スペクトルをもっている。したがつて、これら希土類元素の混合物を  $\text{HCl}$  塩、 $\text{HClO}_4$  塩などとし、それぞれの元素における適当な波長をえらび吸光度の測定を行なえば、元素別の定量が可能である。

ただし、これらの塩の吸収は感度が鈍く、分子吸光係数は  $\text{Tb}$ 、 $\text{Pr}$  を除く他はすべて 10 以下である。また、同じく Table 4 に示したように妨害成分もあり、これら妨害成分の共存する場合は、それぞれ補正しなくてはならない不便もある。このため、この方法は比較的少量の場合にのみ適用可能で、鉄鋼中の希土類元素のごく微量を含む場合には適用困難である。

## 24.2 Ce の定量

鉄鋼中の  $\text{Ce}$  のみの定量を行なう場合、普通少量の場合は容量法、微量のときは吸光光度法が多く利用されている。容量法では、 $\text{Ce}$  は  $\text{Eu}$  とともに酸化還元反応を呈するので、酸化還元滴定が多く採用されている。



(希土類元素で酸化還元反応を呈するのは  $\text{Ce}$  と  $\text{Eu}$  に限られている。)

この代表的なのは、 $\text{Ce}$  を  $\text{AgNO}_3$  の存在において  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  で酸化したのち、過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えて  $\text{Ce}$  を還元し、過剰の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を  $\text{KMnO}_4$  で逆滴定する  $\text{KNORRE}$  の方法<sup>581)</sup>である。関本ら<sup>582)</sup>は、磁気水銀陰極電解法で  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$  などの大部分を除去し、つぎに、希土類元素をフッ化物として沈殿させ、残余の成分から分離したのち、 $\text{KNORRE}$  法によつて鉄鋼中の  $\text{Ce}$  を定量した。その他最近の報告では、鉄鋼試料を  $\text{HCl}$  で分解し、アスコルビン酸で  $\text{Ce}$  を還元し  $\text{NaF}$  を用い希土類元素をフッ化物として沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、沈殿を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解  $\text{Ce}$  を  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  で酸化し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  で還元し、 $\text{Ce}$  を  $\text{Pb}$ 、

$\text{Bi}$  などとともに陰イオン交換樹脂に吸着させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、メタノール  $\text{HCl}$  で  $\text{Ce}$  のみを溶解させ、これを  $\text{EDTA}$  で滴定する方法<sup>584)</sup>などがある。なお、 $\text{EDTA}$  は  $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Yb}$  など 3 価の希土類元素と反応して安定なキレート化合物を生成するのと、それに適する金属指示薬も  $\text{E BT}$ 、 $\text{XO}$ 、 $\text{MTB}$  など数多くあるので、 $\text{EDTA}$  による希土類元素の直接滴定が可能である。

吸光光度法に関しては、前述の重量法によつて得た全希土類元素の沈殿を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に溶解し、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  の存在において  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  で  $\text{Ce}$  を酸化したのち、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  の波長  $320\text{m}\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>572)</sup>、前記  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  の溶液から  $\text{Ce}$  をメチレン青-ベンゼンで抽出し、波長  $510\text{m}\mu$  における吸光度を測定する方法<sup>571)</sup> これも前述の関本らの方法<sup>582)</sup>で希土類元素を分離したのち、希土類元素から  $\text{Ce}$  を水酸化物として沈殿させ分離し、オキシソ-酢酸アミル抽出法<sup>585)</sup>で定量する方法<sup>586)</sup> 水銀陰極電解法で  $\text{Fe}$  その他を分離し、つぎに  $\text{Ce}$  をシユウ酸塩として沈殿させ、残余の成分から  $\text{Ce}$  を完全に分離したのち、 $\text{Ce}$  を酸化し  $o$ -ジアニジンを加えて生ずる赤色の吸光度を測定する方法<sup>587)</sup>、耐熱合金中の多量の  $\text{Cr}$  を  $\text{AgNO}_3$  の存在のもとに  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  で酸化し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  で  $\text{Ce}$  を  $\text{Fe}$  とともに水酸化物として沈殿させ、 $\text{Cr}$  から分離し、つぎに  $\text{Ce}$  をシユウ酸塩として沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液としてトリロン-グリセリンを加えて呈色させ吸光度を測定する方法<sup>588)</sup>、関本ら<sup>586)</sup>と同様、水銀陰極電解法で  $\text{Fe}$  その他を分離したのち、 $\text{Ce}$  をオキシソ-クロロホルムで抽出する方法<sup>589)</sup>、陰イオン交換樹脂で  $\text{Fe}$  その他を分離したのち、上記と同じくオキシソ-クロロホルムで抽出する方法<sup>590)</sup>、 $\text{La}$  を捕集剤として用い  $\text{Ce}$  を  $\text{La}$  とともにシユウ酸塩として沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち、 $o$ -トリジンを加えて呈色させ、吸光度を測定する方法<sup>591)</sup>、同じく  $\text{La}$  を捕集剤としてシユウ酸塩法により、 $\text{Fe}$  その他から  $\text{Ce}$  を分離したのち、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液において  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  および  $\text{KMnO}_4$  を加えて  $\text{Ce}$  を酸化し、吸光度を測定する方法<sup>592)</sup>、 $\text{La}$  を捕集剤として用い  $\text{Ce}$  を  $\text{La}$  とともにフッ化物として沈殿させ、 $\text{Fe}$  その他から分離したのち  $\text{AgNO}_3$  の存在において  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  で  $\text{Ce}$  を酸化し、つぎにアジ化ナトリウムで  $\text{Ce}$  を還元し、この還元前後の吸光度の差より  $\text{Ce}$  を定量する方法<sup>593)</sup> など多数の報告がある。

これらのうち、分離法としてはフッ化物沈殿法、陰イオン交換樹脂法などが、操作が簡易で便利であり、測定法としては  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  の吸光度を測定する方法がすぐれていると思う。

その他、 $\text{Ce}$  の吸光光度法としては、 $\text{MTB}$ <sup>594)</sup>、 $\text{アルセナゾ III}$ <sup>595)</sup>、 $\text{TTA}$ <sup>596)</sup>、 $\text{オーリントリカルボン酸アンモニウム}$ <sup>597)</sup>などを用いる方法が報告されている。

## 24.3 La の定量

上記のように、鉄鋼中の  $\text{Ce}$  の定量法に関する報告は数多くあるに反し、 $\text{La}$  の定量についての報告はきわめて少ない。現在、炎光光度法による定量法がわずかに実用されているのみである。すなわち、前述の重量法によ

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

つて得た全希土類元素の沈殿を  $H_2SO_4$  で溶解したのちこの溶液の一部をセルにとり、酸水素炎で噴霧励起させ波長  $442m\mu$  における輝度を測定する方法<sup>572)</sup>である。

La はこのように一般に炎光光度法で定量されることが多い<sup>598,599)</sup>が、吸光光度法では、ネオトリン<sup>600)</sup>、トリン<sup>601)</sup>、p-ニトロフェニルアゾクロモトローブ酸<sup>602)</sup>、MTB<sup>603)</sup>などを呈色試薬として用いる方法が報告されている。

### 文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1468
- 2) JIS, G 1211~1232 (1963)
- 3) 学振編: 新版鉄鋼化学分析全書, 1~10 巻, (1963) (日刊工業新聞社)
- 4) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966) (丸善)
- 5) 池上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1931
- 6) JIS, M 8111~5
- 7) H. FISCHER, G. LEOPOLDI, and H. von Uslar: Z. Anal. Chem., 101 (1935), p. 1
- 8) F. FEIGL: *ibid.*, 74 (1928), p. 380
- 9) E. A. COAKILL: Analyst, 63 (1938), p. 798
- 10) A. RINGBOM: Acta Acad. Aboensis, Math. Phys., 14 (1943), p. 1
- 11) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 381 (丸善)
- 12) H. BODE and K. J. TUSCHE: Z. Anal. Chem., 157 (1957), p. 414
- 13) 服部, 黒羽: 分析化学, 11 (1962), p. 723
- 14) R. M. DAGNALL and T. S. WEST: Talanta, 11 (1964), p. 1533
- 15) F. VYDRA and V. MARKOVA: Chem. Listy, 57 (1963), p. 958
- 16) E. GAGLIARDI and P. PRESINGER: Mikrochim. Ichnoanal. Acta, (1964), p. 1175
- 17) 西村, 今井, 奥村: 分析化学, 13 (1964), p. 803
- 18) W. ANGERMANN and H. BASTIUS: Neue Huette, 9 (1964), p. 36
- 19) S. BELEVA and R. DANCHEVA: Khim. Ind., 36 (1964), p. 64
- 20) 今井: 分析化学, 15 (1966) p. 109
- 21) JIS, H 1201 (1958)
- 22) E. S. DICKER and E. A. JOHNSON; Analyst, 82 (1957), p. 285
- 23) 村野: 分析化学, 11 (1962), p. 735
- 24) 平野, 水池, 飯田, 長谷川: 同上, 12 (1963), p. 61
- 25) 下山, 橋, 古渡: 日立評論, 36 (1954), p. 529
- 26) E. B. SANDELL and J. J. NEUMAYAR: Anal. Chem., 23 (1951), p. 1863
- 27) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, 11 (1962), p. 1017
- 28) 神森: 同上, 15 (1966), p. 1414
- 29) 神森, 窪田: 同上, 15 (1966), p. 171
- 30) 平野, 氏平: 工化, 66 (1963), p. 939
- 31) 平野, 水池, 山田: 分析化学, 9 (1960), p. 164, p. 423
- 32) M. GACHEV: Minno Delo Met., 18 (1963), p. 35
- 33) A. I. BUSEV, N. L. BABENKO and M. N. CHEPIK: Zh. Analit Khim., 19 (1964), p. 1057
- 34) K. DAIEV and N. IORDANOV: Talanta, 11 (1964), p. 501
- 35) 平野, 水池: 工化, 62 (1959) p. 1497
- 36) L. ERDEVY and G. RADY: Z. Anal. Chem., 135 (1952), p. 1
- 37) 島: 科研報告, 32 (1956) p. 152
- 38) E. B. SANDELL: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., (1959), p. 494
- 39) A. CHOW and F. E. BEAMISH: Talanta, 10 (1963) p. 883
- 40) B. J. MACNULTY and L. D. WOOLLARD: Anal. Chim. Acta, 13 (1955), p. 154
- 41) R. DANCHEVA and S. BELEVA: Khim. Ind. (Sofia), 36 (1964), p. 109
- 42) G. G. PIERSON: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6 (1934), p. 437
- 43) B. SEN: Anal. Chim. Acta, 21 (1959), p. 34
- 44) L. DUCLET and H. MAUREL: *ibid.*, 21 (1959), p. 74
- 45) R. E. STANTON and A. J. McDONALD: Analyst, 89 (1964), p. 767
- 46) H. SCHREINER, H. BRAUTNER and F. HECHT: Mikrochim. Acta, 36 (1951), p. 1056
- 47) ASTM Methods Chemical Analysis of Metals, (1956), p. 136
- 48) O. BELOHLAVEK: Hutnicke Listy, 2 (1957), p. 139
- 49) R. PRIBIL and J. KUCHARSKY: Coll. Czock. Chem. Comms., 15 (1950), p. 132
- 50) S. I. GUSEV and E. V. SOKOLOVA: Zavodsk. Lab., 25 (1959), p. 52
- 51) J. HURE, M. KREMER and F. LEBERGUIER: Anal. Chim. Acta, 7 (1952), p. 37
- 52) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 271 (丸善)
- 53) I. NASCUTIN and J. NASCUTIN: Rev. Chim., 13 (1962), p. 163
- 54) E. UHLEMANN and P. FRITZSCHE: Z. Anorg. Allgem. Chem, 327 (1964), p. 79
- 55) G. GOTTSCHALK and P. DEHMEL: Z. Anal. Chem., 212 (1965), p. 380
- 56) S. MISUMI and T. TAKETATSU: Bull. Chem. Soc. Japan, 32 (1955), p. 593
- 57) T. P. PRASAD and M. N. SASTRI: Current Sci., 32 (1963), p. 67
- 58) M. W. CUCCI, W. F. NEUMAN and B. J. MULRYAN: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1358
- 59) H. FISCHER: Z. Anal. Chem., 73 (1922), p. 45
- 60) 柿田: 金属学会誌 (B), 14 (1950), p. 38
- 61) G. E. KOSEL and W. F. NEUMAN: Anal. Chem., 22 (1950), p. 936
- 62) H. UMEMOTO: Bull. Chem. Soc. Japan, 29



- (1950), p. 285
- 63) L. SILVERMAN and M. E. SHIDELER: *Anal. Chem.*, 31 (1959), p. 152
- 64) P. PAKALNS: *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964), p. 576
- 65) V. I. KUZNETSOV: *Zh. Analit. Khim.*, 7 (1952), p. 226
- 66) 石橋, 東: *分析化学*, 4 (1955), p. 14
- 67) W. STROSS and G. H. OSBORN: *J. Soc. Chem. Ind.*, 63 (1944), p. 249
- 68) A. M. LUKIN and G. B. ZAVRIKHINA: *Zh. Analit. Khim.*, 11 (1956) p. 393
- 69) 国田, 柴田: *名古屋工技誌*, 12 (1963) p. 344
- 70) G. G. KARANOVICH: *Zh. Analit. Khim.*, 11 (1956), P 400
- 71) E. B. SANDELL: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940), p.674
- 72) K. MOTOJIMA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956), p. 71
- 73) 貴田, 阿部, 西垣, 小林: *分析化学*, 9 (1960), p. 1031
- 74) J. A. ADAMS, E. BOOTH and J. D. STRICKLAND: *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952), p. 462
- 75) J. F. STEINBACH and H. FISCHER: *Anal. Chem.*, 25 (1953), p. 881
- 76) V. I. KUZNETSOV and L. I. BOL'SHAKOVA: *Zh. Analit. Khim.*, 18 (1963), p. 160
- 77) P. PAKALNS and W. W. FLYNN: *Analyst*, 90 (1965), p. 300
- 78) 藤永, 桑本, 桑原, 池沢: *分析化学*, 13 (1964), p. 1213
- 79) M. OTOMO: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965), p. 730
- 80) 重松, 田伏, 上杉: *分析化学*, 15 (1966), p. 1369
- 81) L. SILVERMAN: *Iron Age*, 163 (1949), p. 88
- 82) 若松: *金属学会誌*, 23 (1959), p. 522
- 83) 向江脇: *分析化学*, 11 (1962), p. 388
- 84) U. T. HILL: *Anal. Chem.*, 30 (1958), p. 521
- 85) 向江脇, 佐藤: *学振報告*, 19 委 5212 (1958)
- 86) 前川, 米山: *分析化学*, 10 (1961), p. 732
- 87) 学振編: *鉄鋼迅速分析法-続-付解説*, (1966), p. 323, p. 328 (丸善)
- 88) 重松, 田伏: *日化*, 80 (1959), p. 162
- 89) 須藤, 小川: *分析化学*, 13 (1964), p. 406
- 90) G. MATELLI and V. VICENTINI: *Alluminio*, 32 (1963), p. 377
- 91) 太田: *金属学会誌*, 28 (1964) p. 330
- 92) J. R. MERRIL, M. HONDA and J. R. ARNOLD: *Anal. Chem.*, 32 (1960) p. 1420
- 93) 重松, 田伏, 磯島: *分析化学*, 11 (1962) p. 752
- 94) H. BLAMENTHAL: *Z. Anal. Chem.*, 24 (1928), p. 33
- 95) J. KÖRBL and R. PRIBIL: *Chemist Analyst*, 45 (1956), p. 102
- 96) A. A. AMSHEEVA and D. V. BEZUGLY: *Zh. Analit. Khim.*, 19 (1964), p. 97
- 97) C. J. W. WIEGAND, G. H. LANN and F. V. KALICH: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941), p. 912
- 98) 須藤, 鈴木: *日化*, 74 (1953), p. 142
- 99) H. FISCHER: *Angew. Chem.*, 50 (1937), p. 928
- 100) D. M. HUBBARD: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939), p. 343
- 101) K. L. CHENG, R. H. BRAY and S. W. MELSTED: *Anal. Chem.*, 27(1955), p. 24
- 102) 須藤: *日化*, 73 (1952), p. 753
- 103) C. MAHR: *Z. Anal. Chem.*, 94 (1933), p. 161
- 104) 須藤: *日化*, 74 (1953), p. 918
- 105) 須藤: 同上, 75 (1954), p. 129
- 106) E. KOVÁCS and H. GUYER: *Z. Anal. Chem.*, 187 (1962), p. 188
- 107) 北川, 早川: *神戸大教育研 (自然科学)*, 18 (1958) p. 24
- 108) 俣野, 川瀬: *材技研報告*, 1 (1958), p. 156
- 109) P. W. WEST and H. COLL: *Anal. Chem.*, 27 (1955), p. 1221
- 110) 小玉: *分析化学*, 4 (1955), p. 447
- 111) C. MERRIT, H. M. HERSHENSON and L. B. ROGERS: *Anal. Chem.*, 25 (1953), p. 572
- 112) 山本: *日化*, 80 (1959), p. 1256
- 113) I. A. STOLYAROVA: *Zh. Analit. Khim.*, 8 (1953), p. 270
- 114) 山本: *分析化学*, 8 (1959), p. 513
- 115) A. M. ARISHKEVICH and Y. I. USATENKO: *Tr. Dnepropetr. Khim-Tekhnol. Inst.*, (1963), p. 27
- 116) H. E. JUNGCKEL and W. KLINGER: *Pharmazie*, 18 (1963), p. 353
- 117) B. BUDESINSKY: *Collection Czech. Commun.*, 28 (1963), p. 1858
- 118) J. C. GUYON and L. J. CLINE: *Anal. Chem.*, 37 (1965), p. 1778
- 119) C. G. CARLSTROM and V. PALVARINNE; *Jernkontorets Ann.*, 146 (1962), p. 453
- 120) S. J. FIANDER: *Analyst*, 80 (1955) p. 476
- 121) 後藤, 鈴木: *日化*, 74 (1953), p. 142
- 122) 渡辺: *分析化学*, 9 (1960), p. 48
- 123) 石原, 岸, 小室: 同上, 11 (1962), p. 932
- 124) R. C. ROONEY: *Analyst*, 83 (1958), p. 83
- 125) 前川, 米山, 藤森: *分析化学*, 10 (1961), p. 345
- 126) 千葉, 菊地: *学振報告*, 19 委 5536 (1959)
- 127) 学振編: *新版鉄鋼化学分析全書*, 第7巻, (1963), p. 183 (日刊工業新聞社)
- 128) 小原, 原口: *学振報告*, 19 委 7740 (1965)
- 129) 榊: *金属学会誌*, 30 (1966), p. 1086
- 130) 梶山, 岩間: *学振報告*, 19 委 7964 (1965)
- 131) 福井, 小島, 松本: 同上, 19 委 7965 (1965)
- 132) 田辺, 五十崎, 桑原: 同上, 19 委 7866 (1965)
- 133) JIS, G 1316 (1963)
- 134) Y. YAMAZAKI: *Rep. Gov. Ind. Chem. Res. Inst. Tokyo*, 53 (1958), p. 213

- 135) 石橋, 永井: 分析化学, 7 (1958), p. 553  
 136) 伊賀, 山下, 上原: 同上, 10 (1961), p. 227  
 137) 齋, 西野: 同上, 9 (1960), p. 886  
 138) 齋, 西野: 同上, 9 (1960), p. 557  
 139) T. KITAGAWA: Review of Polarography, 9 (1961), p. 87  
 140) 山内: 分析化学, 15 (1966), p. 466  
 141) 太田: 金属学会誌, 23 (1957), p. 708  
 142) 黒部, 寺田, 田島: 分析化学, 12 (1963), p. 4  
 143) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952) p. 357 (日刊工業新聞社)  
 144) D. V. BEZUGLI and A. A. AMSHEEVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1963), p. 1045  
 145) M. B. WILLIAMS and J. H. MOSER: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1414  
 146) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 276 (丸善)  
 147) 柳沢: 新潟医学雑誌, 65 (1951), p. 761  
 148) J. R. W. KERR: Analyst, 85 (1960), p. 244  
 149) K. T. WILLIAMS and R. WILSON: Anal. Chem., 33 (1961), p. 244  
 150) H. HERREROLANCINA and T. S. WEST: ibid, 35 (1963), p. 2131  
 151) J. W. FERGUSON, J. J. RICHARD, J. W. O'LANGLIN and C. V. BANKS: ibid., 36 (1964), p. 796  
 152) A. BEZDEKOVA and B. BUDESINSKY; Collection Czech. Chem. Commun., 30 (1965), p. 818  
 153) 神森, 川瀬, 檜山: 分析化学, 15 (1966), p. 1258  
 154) 前川, 米山, 藤森: 同上, 11 (1962), p. 981  
 155) D. K. BANERJEE, C. C. BUDKE and F. D. MILLER: Anal. Chem., 33 (1961), p. 418  
 156) C. MORFIT and J. I. C. BOOTH: Chem. Gaz. London, 11 (1953), p. 388  
 157) 後藤, 池田, 木村: 金属学会誌, 22 (1958), p. 185  
 158) 太田: 同上, 24 (1960), p. 46  
 159) 武井, 田辺, 寺山: 学振報告, 19 委 5812 (1960)  
 160) 千葉, 菊池: 同上, 19 委 5210 (1958)  
 161) 田辺, 増山, 水牧, 高瀬: 鑄物, 32 (1960) p. 580  
 162) A. ABRAO: Anal. Chem., 37 (1965), p. 437  
 163) A. GLASNER and S. SKURNIK: Israel J. Chem., 2 (1965), p. 363  
 164) 荒川, 岸: 住友金属, 15 (1963), p. 62  
 165) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 298, p. 301 (丸善)  
 166) 塚田, 江藤: 学振報告, 19 委 5637 (1959)  
 167) 後藤, 須藤: 分析化学, 10 (1961), p. 171  
 168) H. GOTO, S. IKEDA and J. KIMURA: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser., A 15 (3) (1963), p. 155  
 169) R. PRIBIL and Z. ROUBAL: Collection Czech. Chem. Commun., 19 (1954), p. 252  
 170) V. D. SKOBETS, E. M. SKOBETS and V. A. CHERNYL: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 1094  
 171) 前川, 米山: 分析化学, 9 (1960), p. 811  
 172) F. W. CHURCH: J. Ind. Hygiene Toxicol., 29 (1947), p. 34  
 173) H. FISCHER and G. LEOPOLDI: Mikrochim. Acta, 1 (1937), p. 30  
 174) B. E. SALTZMANN: Anal. Chem., 25 (1953), p. 493  
 175) J. CHOLAK and D. M. HUBBARD: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), p. 333  
 176) H. BODE: Z. Anal. Chem., 144 (1955), p. 165  
 177) 須藤: 日化, 73 (1952), p. 693  
 178) 前川, 米山: 分析化学, 10 (1961), p. 736  
 179) P. N. KOVALENKO and L. N. MUSAELYANTS: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 753  
 180) 石井, 永長, 須賀: 分析化学, 14 (1965), p. 24  
 181) 西村, 今井, : 同上, 13 (1964) p. 423  
 182) H. S. KARP and G. KRAPP: Talanta, 11 (1964), p. 1365  
 183) A. WALSH: Spectrochim. Acta, 7 (1955), p. 108  
 184) M. D. AMOS and P. E. THOMAS: Anal. Chim. Acta, 32 (1965), p. 139  
 185) 遠藤, 中原: 学振報告, 19 委 8292 (1966)  
 186) K. KINSON, R. J. HODGES and C. B. BELCHER: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 134  
 187) K. KINSON and C. B. BELCHER: ibid., 31 (1964), p. 180  
 188) 厚谷: 分析化学, 15 (1966), p. 247  
 189) C. B. BELCHER and H. M. BRAY: Anal. Chim. Acta, 26 (1962), p. 322  
 190) 後藤, 池田, 厚谷: 分析化学, 13 (1964), p. 111,  
 191) 鈴木, 武内: 工化, 66 (1963) p. 690  
 192) C. B. BELCHER and K. KINSON: Anal. Chim. Acta, 30 (1964), p. 483  
 193) 鈴木, 武内: 工化, 67 (1964), p. 1207  
 194) D. J. DAVID: Analyst, 86 (1961), p. 730  
 195) K. KINSON and C. B. BELCHER: Anal. Chim. Acta, 30 (1964), p. 64  
 196) W. T. ELWELL: Analyst, 86 (1961), p. 686  
 197) W. T. ELWELL and J. A. F. GIDLEN: Anal. Chim. Acta, 24 (1961), p. 71  
 198) 神森, 田口: Hitachi Sci. Inst. News, 9 (1966), p. 9  
 199) 厚谷: 日化, 88 (1967), p. 179  
 200) L. WILSON: Anal. Chim. Acta, 35 (1966), p. 123  
 201) L. D. SOKOLOVA and K. N. BAGDASAROV: Peredovye Metody Khim. Tekhnol. i. Kontrolya Proizv. Sg., (1964), p. 253  
 202) 鈴木: 分析化学, 12 (1963), p. 655  
 203) 神森, 川瀬, 稲本: 同上 14 (1965), p. 1030  
 204) 神森, 川瀬, 檜山: 同上, 15 (1966), p. 370  
 205) T. MOELLAR: Anal. Chem., 22 (1950), p. 686  
 206) H. ONISHI and E. B. SANDELL: Anal. Chim. Acta, 13 (1955), p. 159

- 207) 外崎, 境: 分析化学, 14 (1965), p. 495  
208) V. K. KUZNETSOVA: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 1326  
209) K. L. CHENG and J. H. YOE: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 344  
210) M. K. AKHMEDLI and A. A. BASHIROV: Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ., Ser. Khim. Nauk., (1963) (3), p. 39  
211) 柴田: 名古屋工技誌, 9 (1960), p. 601  
212) M. HNILICKOVA and L. SOMMEN: Z. Anal. Chem., 193 (1963) p. 171  
213) H. ONISHI: Anal. Chem., 27 (1955), p. 832  
214) 石橋, 重松, 西川: 日化, 78 (1957), p. 1139  
215) 西村, 今井: 分析化学, 13 (1963), p. 518  
216) F. CULKIN and J. P. RILEY: Analyst, 83 (1958), p. 208  
217) 鈴木: 分析化学, 13 (1963), p. 655  
218) 西村, 今井, 奥村: 同上, 13 (1963), p. 560  
219) I. M. KALTHOFF and J. J. LINGANE: Polarography, 2 (1952), p. 518  
220) W. M. MACNEVIN and E. D. MOORHEED: J. Am. Chem. Soc., 81 (1959), p. 6382  
221) M. KOPANICA and R. PRIBIL: Collection Czech. Chem. Commun., 27 (1962), p. 17.  
222) G. W. LATIMER JR: Anal. Chem. Acta, 29 (1963), p. 480  
223) 神森: 分析化学, 16 (1967), p. 78  
224) H. J. CLULY: Analyst, 76 (1951), p. 523  
225) 鈴木, 外林: 分析化学, 12 (1963), p. 376  
226) J. L. J. SECO, M. A. PALACIOS and J. M. SISTIAGA: Metales No Ferreos, 5 (1964), p. 63  
227) M. BASINSKA and W. RUTKOWSKI: Chem. Anal. (Warsaw) 8 (1963), p. 353  
228) R. E. KITSON and M. G. MELLON: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), p. 128  
229) A. G. HYBBINETTE and E. B. SANDELL: ibid., 14 (1942), p. 715  
230) 岡, 松尾: 日化, 74 (1953), p. 931  
231) V. A. NAZARENKO and L. I. VINAROVA: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 1217  
232) H. NEWCOMBE, W. A. MCBRYDE, J. BARTLET and F. E. BEAMISH: Anal. Chem., 23 (1951), p. 1023  
233) K. KIMURA, H. SANO and M. ASADA: Bull. Chem. Soc. Japan, 29 (1956), p. 640  
234) 岡, 松尾: 日化, 77 (1956) p. 1663  
235) JIS, G 1232 (1963)  
236) 若松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1483  
237) 神森, 田口, 小宮: 分析化学, 14 (1965), p. 249  
238) 成田, 那須: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 631  
239) D. M. MORTIMORE and P. A. ROMANS: J. Opt. Soc. Am., 42 (1952), p. 673  
240) G. W. KINGSBURY and R. B. TEMPLE: J. Appl. Chem., 1 (1951), p. 401  
241) T. STRIBEL: Z. Angew. Phys., 9 (1957), p. 293  
242) 星野: 分析化学, 11 (1962), p. 1032  
243) A. M. REZNIK, A. M. ROZEN, S. S. KUROVIN and I. A. APRASKIN: Radiokhimiya, 5 (1963), p. 49  
244) N. I. GEL'PERIN, L. N. KOMISSAROVA, L. D. YURCHENKO, A. P. MIRONENKO and S. S. KOROVIN: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavednii. Khim. i Khim. Tekhnol., 8 (1964), p. 402  
245) L. I. KONONENKS, R. S. LAUER and N. S. POLUEKTOV: Ukrain Khim. Zh., 25 (1959), p. 633  
246) V. I. KUZNETSOV and A. A. NEMODRUK: Conference on Spectrophotometric Methods of Analysis, Moscow, (1955), p. 46  
247) E. CERRAI and C. TESTA: Energia Nucleare, 7 (1960), p. 477  
248) K. ABRESCH: Angew. Chem., 48 (1935), p. 683  
249) E. R. CALEY and H. D. AXILROD: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), p. 242  
250) 向山: 化学の領域, 10 (1956), p. 103  
251) H. FLASCHKA and F. SADEK: Chemist Analyst, 47 (1958), p. 30  
252) A. SOUSA: Anal. Chim. Acta, 22(1960), p. 522  
253) B. SEN: ibid., 19 (1958), p. 320  
254) N. S. POONJA and H. K. L. GUPTA: Indian J. Appl. Chem., 27 (1964), p. 32  
255) I. G. IZHAK: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 1060  
256) 萩原. 大前. 市岡: 学振報告, 19 委 7985 (1965)  
257) S. PALKIN: J. Am. Chem. Soc., 38 (1916), p. 2326  
258) B. GRÜTTNER: Z. Anal. Chem., 133 (1951), p. 36  
259) L. B. ROGERS and E. R. CALEY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 209  
260) P. F. THOMASON: Anal. Chem., 28 (1956), p. 1527  
261) 上杉, 村上: 分析化学, 15 (1966), p. 482  
262) 須藤, 小原: 同上, 15 (1966), p. 1327  
263) E. B. SANDELL: Calorimetric Determination of Traces of Metals, 2 nd. Ed., (1950), p. 414  
264) V. M. DZIOMKO, S. L. ZELICHENOK and I. S. MARKOVICH: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 937  
265) D. E. KUEMMEL and H. L. KARL: Anal. Chem., 26 (1954), p. 386  
266) H. H. BARBER and I. M. KOLTHOFF: J. Am. Chem. Soc., 50 (1928), p. 1625  
267) 重松, 木村: 日化, 73 (1952), p. 117  
268) 重松, 木村, 安丸: 金属学会誌, 16 (1952), p. 173  
269) E. R. CALEY and L. B. ROGERS: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 32  
270) H. HOLZAPFEL, P. NENNING and R. SCHLEGEL:

- Z. Anal. Chem., 213 (1965), p. 401
- 271) R. SELLERI and O. CALDIMI: Anal. Chem., 33 (1961), p. 1944
- 272) 萩原, 大前: 学振報告, 19 委 7886 (1965)
- 273) H. GALL and H. HEINING: Z. Anorg. Chem., 202 (1931), p. 154
- 274) P. TRINDER: Analyst, 78 (1953), p. 180
- 275) F. MORTON: *ibid.*, 70 (1945), p. 247
- 276) H. FLASCHKA: Mikrochim. Acta, 39 (1952), p. 391
- 277) 岩田: 分析化学, 9 (1960), p. 178
- 278) JIS, K 0101
- 279) 加藤, 冲中, 野村: 分析化学, 4 (1955) p. 106
- 280) C. L. FORD: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1578
- 281) W. R. INMAN, R. A. ROGERS and J. A. FOURNIER: *ibid.*, 23 (1951), p. 4821
- 282) 石田: 日化, 77 (1956), p. 238
- 283) 池田: 同上, 78 (1957), p. 1232
- 284) 池田: 同上, 76 (1955), p. 354
- 285) 椿, 守屋: 大阪工技試季報, 9 (1958), p. 109
- 286) 遠山, 高内: 分析化学, 9 (1960), p. 123
- 287) E. E. H. PITT: Analyst, 88 (1963), p. 399
- 288) H. A. BLOOMER, D. D. TRAMMELL and F. C. RECTOR: J. Lab. Clin. Med., 61 (1963), p. 692
- 289) R. D. THOMAS: Anal. Chem., 38 (1966), p. 785
- 290) 神森, 田口, 高橋, 小池: 分析化学, 14 (1965), p. 702
- 291) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 364, p. 367 (丸善)
- 292) V. I. KUZNETSOV and Iu. A. BANKOVSKII: Zh. Analit. Khim., 13 (1958), p. 267, p. 507
- 293) R. W. BURKE and J. H. YOE: Talanta, 10 (1963), p. 1267
- 294) T. ARITA and J. H. YOE: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 500
- 295) A. GOEMINNE, M. HERMAN and Z. ELCKHAUT: *ibid.*, 28 (1963), p. 512
- 296) R. T. PFLAUM, M. W. WEHNING and R. E. JENSEN: Talanta, 11 (1964), p. 1193
- 297) V. WIDTMAN: Chem. Listy, 58 (1964), p. 211
- 298) G. H. AYRES and A. S. MEYER JR: Anal. Chem., 23 (1951), p. 299
- 299) J. J. KIRKLAND and J. H. YOE: *ibid.*, 26 (1954), p. 1340
- 300) R. S. YOUNG: Analyst, 76 (1951), p. 49
- 301) L. D. JOHNSON and G. H. AYRS: Anal. Chem., 38 (1966), p. 1218
- 302) G. H. AYRES and R. W. McCROPY: *ibid.*, 36 (1964), p. 133
- 303) F. E. PIERCY and D. E. RYAN: Can. J. Chem., 41 (1963), p. 667
- 304) A. K. DEY and M. S. RAHAMAN: Analyst, 89 (1964), p. 795
- 305) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, 11 (1962), p. 819, p. 1020
- 306) E. B. SANDELL: Colorimetric Metal Analysis, 3rd. Ed., (1957), p. 721
- 307) JIS, G 2306
- 308) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952), p. 311 (日刊工業新聞社)
- 309) W. G. FREDRICK: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), p. 922
- 310) T. H. MAREN: Anal. Chem., 19 (1947), p. 487
- 311) E. EDWARDS and A. F. VOIGT: *ibid.*, 12 (1949), p. 1204
- 312) 後藤, 柿田: 日化, 73 (1952), p. 339
- 313) R. E. STANTON and A. J. McDONALD: Analyst, 87 (1962), p. 299
- 314) M. P. BEVILLARD: Compt. Rend., 236 (1953), p. 711
- 315) T. V. GURKINA and K. M. KONOVALOVA: Tr. Kazakh. Nauch.-Issled. Inst.-Mineral Sūr'ya, (1961) (5) p. 249
- 316) Y. C. LEU: Acta. Pharm. Sinica, 7 (1959), p. 171
- 317) E. V. McCHESENEY: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18 (1946), p. 146
- 318) S. G. CLARKE: Analyst, 53 (1928), p. 373
- 319) A. I. KOKORIN: Zavodsk. Lab., 12 (1946), p. 64
- 320) A. I. KOKORIN and N. A. POLOTOBNOVA: Trudy Konnissi Anal. Khim., 7 (1958), p. 205
- 321) 牧島: 工化, 34 (1931), p. 878
- 322) 松尾, 畔柳, 目黒: 分析化学, 12 (1963), p. 515
- 323) R. M. MATULIS and J. C. GUYON: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1391
- 324) D. J. B. GALLIFORD and J. T. YARDLEY: Analyst, 88 (1963), p. 653
- 325) L. A. SOLDATOVA, Z. G. KILINA and G. A. KATAEV: Zh. Analit. Khim., 19 (1964), p. 1267
- 326) A. DYM: Analyst, 88 (1963), p. 232
- 327) T. T. BYKHOVTSEVA and I. A. TSERKOVNITSKAYA: Zavodsk. Lab., 30 (1964) p. 943
- 328) 神森, 向江脇: 学振報告, 19 委 2951 (1953)
- 329) C. L. LUKE: Anal. Chem., 25 (1953), p. 674
- 330) 田中, 河原: 分析化学, 10 (1961), p. 185
- 331) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 231 (丸善)
- 332) L. KIDMAN and C. B. WHITE: Metallurgia, 66 (1962), p. 143
- 333) 角地: 学振報告, 19 委 7637 (1964)
- 334) 川口, 石橋, 杉本: 同上, 19 委, 7347 (1963)
- 335) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説 (1966), p. 567 (丸善)
- 336) 田中: 分析化学, 14 (1965), p. 1165
- 337) 後藤, 柿田: 金属学会誌, 16 (1952), p. 560
- 338) 後藤, 柿田: 日化, 78 (1957), p. 1521
- 339) J. P. WILLIAMS and I. A. SCHWENKER: J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955), p. 367
- 340) J. J. LINGANE: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,

- 15 (1943), p. 583
- 341) G. W. C. MILNER and L. J. SLEE: *Analyst*, 82 (1957), p. 139
- 342) 後藤, 柿田, 渡辺: *分析化学*, 3 (1954), p. 320
- 343) 太田: *学振報告*, 19 委 5319 (1959)
- 344) 神森, 田口, 吉川: *分析化学*, 15 (1966) p. 458
- 345) S. S. BERMAN, G. R. DUVAL and D. S. RUSSELL: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1392
- 346) R. S. VOLODARSKAYA and G. N. DEREVYANKO: *Zavodsk. Lab.*, 29 (1963), p. 148
- 347) O. V. KONJKOVA: *Zh. Analit. Khim.*, 19 (1964), p. 73
- 348) H. HAMAGUCHI, R. KURODA, R. SUGISITA, N. OMURA and T. SHIMIZU: *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963), p. 61
- 349) 藤永, 桑本, 桑原: *分析化学*, 12 (1963), p. 399
- 350) 重松, 上杉, 田伏; 同上, 12 (1963), p. 267
- 351) J. C. MACDONALD and J. H. YOE: *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963), p. 264
- 352) D. I. RYABCHIKOV, S. B. SAVVIN and Y. M. DEDKOV: *Zh. Analit. Chem.*, 19 (1964), p. 1210
- 353) A. K. DE and S. M. KHOPKAR: *J. Sci. Industr. Res.*, 21 A (1962), p. 131
- 354) J. STARY: *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, (1964), p. 70
- 355) M. P. BELOL'SKII and N. P. POPOV: *Tr. Vses. Nauk-Issled. Geol. Inst.*, 117 (1964), p. 114
- 356) H. ONISHI and C. V. BANKS: *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963), p. 240
- 357) V. P. ZHIVOPISTSEV and L. S. KALMYKOVA: *Spektraln i Khim. Metody Analiza Materialov, Sb. Metodik*, (1964), p. 146
- 358) D. I. RYABCHIKOV, S. B. SAVVIN and Yu. M. DEDKOV: *Zavodsk. Lab.* 31 (1965), p. 154
- 359) G. K. SHARMA: *J. Proc. Inst. Chemists (India)*, 36 (1964), p. 144
- 360) V. LENHER and C. H. KAO: *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), p. 769
- 361) V. LENHER and A. W. HOMBERGER: *ibid.*, 30 (1908), p. 387
- 362) 柿田, 浦山: *金属学会誌*, 11 (1947), p. 36
- 363) 米山, 藤森: *学振報告*, 19 委 6448 (1962)
- 364) 神森, 末松: *八幡技研報告, 実験研究35号*, (1954)
- 365) D. NONOVA: *Godishnki Sofiskiia Univ. "Kl. Okhudshi" Khim. Fak.*, 57 (1962-3) p. 113
- 366) A. S. R. MURTY: *Indian J. Chem.*, 3 (1965), p. 298
- 367) V. LENHER and D. P. SMITH: *Ind. Eng. Chem.*, 16 (1924), p. 837
- 368) R. BOCK and D. JACOB: *Z. Anal. Chem.*, 200 (2) (1964), p. 81
- 369) 白石, 齋藤: *岩手工大*, 10 (1957), p. 46
- 370) 神森, 小野: *分析化学*, 15 (1966), p. 290
- 371) 後藤, 柿田, 古川: *日化*, 79 (1958), p. 1513
- 372) F. AOKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26(1953), p. 480
- 373) 吉野: *日化*, 71 (1950), p. 577
- 374) G. G. MASVIN and W. C. SCHUMB: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936), p. 109
- 375) G. S. DESHMUKE and B. R. SANT: *Analyst*, 77 (1952), p. 272
- 376) W. T. SCHRENK and B. L. BROWNING: *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), p. 2550
- 377) 上野: *キレート滴定法*, (1960), p.342 (南江堂)
- 378) *ASTM Methods Chemical Analysis of Metals*, (1956), p. 93
- 379) S. T. VOLKOV: *Zavodsk. Lab.*, 5 (1936), p. 1429
- 380) V. S. ZEMEL: *ibid.*, 5 (1936), p. 1433
- 381) R. W. HAISTY and M. S. THESIO: *University of Illinois, Urbana*, (1955)
- 382) J. LAMBERT, P. ARTHUR and T. MOORE: *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1101
- 383) J. HASTE and J. GILLIS: *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955). p. 158
- 384) K. L. CHENG: *Anal. Chem.*, 28 (1956), p. 1738
- 385) H. ARIYOSHI, M. KINIWA and K. TOEI: *Talanta*, 5 (1960), p. 112
- 386) M. TANAKA and T. KAWASHIMA: *ibid.*, 12 (1965), p. 211
- 387) 村上, 石井: *工化*, 66 (1963), p. 1652
- 388) P. F. LOTT and P. CUKER: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1159
- 389) G. MILLAZO and E. MEZI: *Ann. Chim. (Roma)*, 52 (1963), p. 853
- 390) F. J. LANGMYHR and I. DAHL: *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963), p. 377
- 391) A. I. BUSEV, N. L. BABENKO and M. HUANY: *Zh. Analit. Khim.*, 18 (1963), p. 972
- 392) F. L. Chan: *Talanta*, 11 (1964). p. 1019
- 393) 三浦, 堤: *分析化学*, 13 (1964), p. 768
- 394) L. BARCZA and S. ZSINDELY: *Z. Anal. Chem.*, 199 (1964), p. 117
- 395) K. L. CHENG and B. L. GOYDISH: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1965
- 396) L. M. CUMMINS, J. L. MARTIN and D. D. MAAG: *ibid.*, 37 (1965), p. 430
- 397) K. L. CHENG: *Chemist Analyst*, 45 (1956), p. 67
- 398) 大沼, 加藤, 坂: *学振報告*, 19 委 6144 (1961)
- 399) *学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説*, (1966), p. 318 (丸善)
- 400) 間宮: *分析化学*, 6 (1957), p. 191
- 401) 稲荷田: *日化*, 79 (1958), p. 721
- 402) 墓目, 吉田, 太秦: *分析化学*, 8 (1959) p. 531
- 403) Y. UZUMASA, K. HAYASHI and S. ITO: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963), p. 301
- 404) 林, 緒形: *分析化学*, 15 (1966), p. 1120
- 405) G. W. SMITH and S. A. REYNOLD: *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955), p. 151
- 406) 稲荷田: *日化*, 80 (1959), p. 399
- 407) 太秦, 墓目, 林, 吉田: *分析化学*, 11 (1962),

- p. 78
- 408) A. A. FEDOROV and F. V. LINKOVA: Sb. Tr. Tsent. Nauchn-Issled. Inst. Chernoi Met., 24 (1962), p. 147
- 409) R. A. SCHAEFER: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 379
- 410) W. LENHER and H. F. WAKEFIELD: J. Am. Chem. Soc., 45 (1923), p. 1423
- 411) L. MOSER and R. MIKSCH: Monatsh, 44 (1924), p. 349
- 412) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, (1956), p. 247(丸善)
- 413) V. I. MURASHOVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1962), p. 80
- 414) R. A. JOHNSON and F. P. KWAN: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1017
- 415) R. A. JOHNSON and F. P. KWAN: *ibid.*, 23 (1951), p. 651
- 416) K. GEIERSBERGER and A. DURST: Z. Anal. Chem., 136 (1952), p. 11
- 417) W. NIELSCH and L. GIEFER: *ibid.*, 145 (1955), p. 347
- 418) 後藤, 柿田: 分析化学, 3 (1954), p. 299
- 419) H. BODE: Z. Anal. Chem., 144 (1955), p. 90
- 420) 稻荷田: 日化, 79 (1958), p. 968
- 421) S. HIKIME: Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (1960), p. 761
- 422) O. B. SKAAR and F. J. LANGMYHR: Anal. Chim. Acta, 23 (1961), p. 175
- 423) K. L. CHENG: Talanta, 8 (1961), p. 301
- 424) A. I. BUSEV and N. L. BABENKO: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 972
- 425) T. L. K'U, F. P. SUDAKOV and Z. F. SHAKHOVA: *ibid.*, 19 (1964), p. 968
- 426) T. L. K'U, F. P. SUDAKOVA: *ibid.*, 19(1964), p. 734
- 427) 神森, 向江脇: 学振報告, 19 委 3633 (1954)
- 428) 太田: 金属学会誌, 23 (1959), p. 581
- 429) 斎, 井出, 峯平: 分析化学, 9 (1960), p. 840
- 430) 前原, 中村: 同上, 12 (1963), p. 584
- 431) Yu. S. LYALIKOV and L. S. KOPANSKAYA: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 91
- 432) E. L. BUSH: Analyst, 88 (1963), p. 614
- 433) E. J. MAIENTHAL and J. K. TAYLOR: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1516
- 434) 川畑, 望月, 梶山, 市橋: 金属学会誌, 28 (1964), p. 619
- 435) 神森, 田口, 吉川: 分析化学: 14 (1965), p. 548
- 436) V. I. KUZNETSOV: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 14 (1944), p. 914
- 437) P. F. THOMASON, M. A. PERRY and W. M. BYERLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1239
- 438) 石橋, 東: 分析化学, 4 (1955), p. 14
- 439) A. PURUSHOTTAM: Z. Anal. Chem., 145 (1955), p. 245
- 440) T. MOELLER and M. TECOTZKY: Anal. Chem., 27 (1955), p. 1056
- 441) O. MENIS, D. L. MANNING and G. GOLDSTEIN: *ibid.*, 29 (1957), p. 1426
- 442) B. BUDSINSKY: Collection Czech. Chem. Commun., 27 (1962), p. 226
- 443) P. F. LOTT, K. L. CHENG and B. C. H. KWAN: *ibid.*, 32 (1960), p. 1702
- 444) S. B. SAVVIN: Talanta, 8 (1961), p. 673
- 445) A. A. NEMODRUK, N. E. KOCHETKOVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1962), p. 330
- 446) 小友: 分析化学, 14 (1965), p. 229
- 447) P. KUSAKUL and T. S. WEST: Anal. Chim. Acta, 32 (1965), p. 301
- 448) S. B. SAVVIN, N. N. BASARGIN and V. P. MAKAROVA: Zh. Analit. Khim., 18(1963), p. 61
- 449) K. TAKIYAMA, E. D. SALESIN and L. GORDON, Talanta, 5 (1958), p. 231
- 450) E. J. BILLOR, B. E. ROBERTSON and R. GROHAM: *ibid.*, 10 (1963), p. 757
- 451) D. BANERJEA and S. V. SURYANARAYANA: Z. Anal. Chem., 202 (1964), p. 161
- 452) J. NEWMAN and P. Klotz: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 205
- 453) G. E. KAPLAN, S. D. MOISEEV, V. M. GAVRILIN, G. L. SEMENOV and V. P. VOROTILIN: Ekstrakttsiya, Teoriya Primenenie, Apparature, Sb. Statel, (1962), p. 154
- 454) P. K. GAUR and S. R. MOHANTY: Naturwiss., 50 (1963), p. 614
- 455) R. PRIBIL and E. KÖRÖS: Magyar Kem. Folyoirat, 64 (1958), p. 55
- 456) J. S. FRITZ, R. T. Oliver and D. J. PIETRYZK: Anal. Chem., 30 (1958), p. 1111
- 457) 上野: キレート滴定法, (1960) p. 311 (南江堂)
- 458) 細川, 桐栄: 分析化学, 14 (1965), p. 161
- 459) H. KÖNIG: Chem. Ztg., 37 (1913), p. 1106
- 460) G. E. F. LUNDELL, J. L. HOFFMAN and H. A. BRIGHT: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1946), p. 368
- 461) W. F. HILLEBRAND: Applied Inorganic Analysis, (1953), p. 469
- 462) J. BORDNER, E. D. SALESIN and L. GORDON: Talanta, 8 (1961), p. 579
- 463) S. V. PATIL: Indian J. Chem., 2 (1964), p. 505
- 464) R. RIPAN and V. SACELEAN: Talanta, 12 (1965), p. 69
- 465) 中園: 日化, 42 (1921) p. 761
- 466) N. H. FURMAN and I. C. SCHOONOVER: J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), p. 2561
- 467) E. F. KERN: *ibid.*, 23 (1901), p. 685
- 468) N. J. KANO: J. Chem. Soc. Japan, 43 (1922), p. 333
- 469) W. E. TREADWELL: Helv. Chim. Acta, 5 (1922), p. 732

- 470) *W. D. COOK, F. HAZEL and W. B. McNABB*: Anal. Chem., 22 (1950), p. 654
- 471) *E. R. CALEY and L. B. ROGERS*: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 2202
- 472) *G. SCAGLIARINI and P. PRATESI*: Ann. Chim. Appl., 19 (1929), p. 85
- 473) *K. SOMEYA*: Z. ANARG. Chem., 152 (1926), p. 368
- 474) *R. J. JAWOROWSKI and W. D. BRATTON*: Anal. Chem., 34 (1962), p. 111
- 475) *A. R. MAIN*: *ibid.*, 26 (1954), p. 1507
- 476) *N. BIRUBAUM and S. M. EDMONDIG*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12 (1940), p. 155
- 477) *I. M. SHREYER and C. F. BASS*: Anal. Chem., 25 (1953), p. 644
- 478) 椿: 分析化学, 4 (1955), p. 77
- 479) *J. KINNUNEN and B. WENNERSTRAND*: Chemist Analyst, 46 (1957), p. 92
- 480) 椿: 分析化学, 4 (1955), p. 357
- 481) *A. A. SMALES and E. FURBY*: Nature, 164 (1949), p. 579
- 482) *E. B. SANDELL*: Colorimetric Determination of Traces of Metals, (1950), p. 601
- 483) 本島, 吉田, 今橋: 分析化学, 11 (1962), p.1028
- 484) *J. E. CURRAH and F. E. BEAMISH*: Anal. Chem. 19 (1947), p. 609
- 485) *V. F. LYKIVANOV, L. M. MOISEEVA and N. M. KUZNETSOVA*: Zh. Analit. Khim., 16 (1961), p. 448, p. 584
- 486) *J. K. FOREMAN, C. J. RILEY and T. D. SMITH*: Analyst, 82 (1957), p. 89
- 487) *J. H. YOE, F. WILL and R. A. BLACK*: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1200
- 488) 原: 日化, 78 (1957), p. 333
- 489) *M. NAGESWARA-RAO and B. S. V. R. RAO*: Z. Anal. Chem., 14 (1954), p. 161
- 490) *J. KOMENDA*: Chem. Listy, 47 (1953), p. 531
- 491) *R. J. BALTISBERGER*: Anal. Chem., 36 (1964), p. 2369
- 492) *M. R. HAYES and J. S. WRIGHT*: Talanta, 11 (1964), p. 607
- 493) *T. M. FLORENCE and Y. FARRAR*: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1613
- 494) *B. DEV and B. D. JAIN*: Z. Anal. Chem., 196 (1963), p. 178
- 495) *M. OTOMO*: Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (1963), p. 140
- 496) *A. A. NEMODRUK, Yu. P. NOVIKOV, A. M. LUKIN and I. D. KALININA*: Zh. Analit. Khim., 16 (1961), p. 180
- 497) *E. SINGER and M. MATUCHA*: Z. Anal. Chem., 191 (1962), p. 248
- 498) 黒羽, 榊原, 渋谷, 小倉: 分析化学, 15 (1966), p. 569
- 499) 神森, 田口, 吉川: 同上, 14 (1965), p. 111
- 500) *E. SINGER and D. CIFKOVO*: Chem. Listy, 58 (1964), p. 203
- 501) *P. N. PALEY, A. A. NEMODRUK and R. Yu. DEBERDEEVA*: Radiokhimiya, 6 (1964), p. 459
- 502) *K. NAITO and T. SUZUKI*: J. Phys. Chem., 66 (1962), p. 989
- 503) *D. G. REID, C. E. STEVERSON, R. B. LEMON and F. K. WRIGLEY*: Progr. Nucl. Energy, Ser. III, 3 (1961), p. 197
- 504) *I. A. TSERKOVNITSKAYA and T. T. BYKHOVTSEVA*: Metody Kolichestv. Opređ. Elementov, Leningr. Gos. Univ., (1964), p. 101
- 505) *V. I. TIKHOMIROV, A. A. KUZNETSOVA and E. D. BATOROVSKAYA*: Radiokhimiya, 6 (1964) p. 173
- 506) *R. F. ROLF*: Anal. Chem., 36 (1964), p. 1398
- 507) *G. S. PETIT, J. E. McCALL and C. A. KIEN-BEGER*: U. S. At. Energy Comm., K-1524(1964)
- 508) *F. MANNONE, C. STOPPA and G. SANSONE*: *ibid.*, EUR-191 i Accession No. 4241 (1964)
- 509) *G. E. F. LUNDELL, J. I. HOFFMAN and H. A. BRIGHT*: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1946), p. 41
- 510) *R. J. GEST and J. B. ZIMMERMAN*: Anal. Chem., 27 (1955), p. 931
- 511) *N. H. FARMAN*: *ibid.*, 21 (1949), p. 1325
- 512) *N. R. ANDERSON and D. M. Hercules*: *ibid.*, 36 (1964), p. 2136
- 513) 井出, 友永: 分析化学, 14 (1965), p. 69
- 514) *J. KORKISCH and F. TERA*: J. Chromatog., 8 (1962), p. 510
- 515) *F. T. BIRKS, G. J. WELDRICK and A. M. THOMAS*: Analyst, 89 (1964), p. 36
- 516) *F. NAKASHIMA*: Anal. Chim. Acta, 28 (1963), p. 54
- 517) *J. KORKISCH and F. TERA*: Z. Anal. Chem., 186 (1962), p. 290
- 518) *T. A. FERRARS and W. F. CZYRKLIS*: U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv. A. D., 274 (1962), p. 636
- 519) *H. GREEN*: BCIRA, J., 12 (1964), p. 632
- 520) 成田, 那須: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 632
- 521) 神森: 分析化学, 16 (1957), p. 142
- 522) *T. P. SARMA and Bh. S. V. RAGHAVARAO*: J. Sci. Ind. Research, 14B (1955), p. 450
- 523) *R. W. RINEHART*: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1820
- 524) *A. SITARAMACHANDRAMURTHY, T. P. SARMA and Bh. S. V. RAGHAVARAO*: Z. Anal. Chem., 145 (1955), p. 418
- 525) *J. P. YOUNG, J. C. WHITE and R. G. BALL*: Anal. Chem., 32 (1960), p. 928
- 526) *J. HERRINGTON and K. C. STEED*: Anal. Chim. Acta, 22 (1960), p. 180
- 527) 柴田: 名古屋工技誌, 10 (1961), p. 712
- 528) *K. TONOSAKI and M. OTOMO*: Bull. Chem. Soc. Japan, 35 (1962), p. 1683

- 529) S. SHIBATA, F. TAKEUCHI and T. MATSUMAE: Anal. Chim. Acta, 21 (1959), p. 177
- 530) L. S. SERDYUK and G. P. FEDORVA: Zh. Analit. Khim., 15 (1960), p. 287
- 531) 岡田, 金子, 後関: 分析化学, 12 (1963), p. 850
- 532) 石田: 同上, 15 (1966), p. 829
- 533) K. S. BERGSTRESSER and G. R. WATERBURY: U. S. At. Energy Comm., LA-3123 (1964), p. 10
- 534) 岡田, 金子, 後関: 電試彙, 27 (1963), p. 521
- 535) 服部, 東原, 山本: 分析化学, 14 (1965), p. 1044
- 536) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952), p. 314 (日刊工業新聞社)
- 537) F. P. TREADWELL and W. T. HALL: Analytical Chemistry, 2 (1951), p. 667
- 538) Y. OKA and T. KANNO: Sci. Pepts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A2 (1951), p. 802
- 539) 向山, 一瀬: 分析化学, 9 (1960), p. 1041
- 540) F. E. FALLER: Z. Anal. Chem., 139 (1953), p. 15
- 541) W. BIÉDERMANN and G. SCHWARZENBACH: Chimia (Switz), 2 (1948), p. 56
- 542) K. L. CHENG: Anal. Chem., 30 (1958), p. 243
- 543) 若松: 金属学会誌, 24 (1960), p. 504
- 544) H. A. BRIGHT: Bur. Standards J. Reseach, 12 (1934), p. 383
- 545) I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd. Ed., p. 362
- 546) JIS, H 1311 (1958)
- 547) 木羽, 佐藤: 日化, 61 (1940), p. 133
- 548) S. H. SIMONSEN and P. CHRISTOPHER: Anal. Chem., 26 (1954), p. 681
- 549) B. A. PLATUNOV and E. P. MIKHAILOVSKAYA: Uchenye Zapiski Leningr. Gos. Univ., No. 169, Ser. Khim. Nauk 13, (1953), p. 189
- 550) 若松: 金属学会誌, 21 (1957), p. 213
- 551) H. FISCHER and G. LEOPOLDI: Z. Anal. Chem., 107 (1937), p. 241
- 552) R. M. RUSH and J. H. YOE: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1345
- 553) S. IJIMA and J. HASHIMOTO: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), p. 900
- 554) S. IJIMA and J. HASHIMOTO: *ibid.*, 74 (1953), p. 256
- 555) A. KAWASE: Talanta, 12 (1965), p. 195
- 556) H. POHL: Z. Erzbergbau Metallhüttenw., 16 (1963), p. 18
- 557) 宮島: 分析化学, 13 (1964), p. 257
- 558) C. HUFFMAN JR., H. H. LIPP and L. F. RADER: Geochim. Cosmochim. Acta, 27 (1963), p. 209
- 559) 吉野, 小島: 分析化学, 4 (1955), p. 311
- 560) 後藤, 柿田, 鈴木: 金属材料の光度定量法, (1956), p. 111 (丸善)
- 561) 太田: 金属学会誌, 23 (1959), p. 160
- 562) 太田: 同上, 24 (1960), p. 82
- 563) 武井: 学振報告, 19 委 5806 (1960)
- 564) 辻川, 奥山: 同上, 19 委 5988 (1960)
- 565) 学振編: 新版鉄鋼化学分析全書, 第 6 巻, (1963), p. 171 (日刊工業新聞社)
- 566) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 9 (1960), p. 244
- 567) 加瀬, 米井: 学振報告, 19 委 6303 (1961)
- 568) 田島, 寺田, 黒部: 分析化学, 11 (1962), p. 69
- 569) 大久保, 上原: 同上, 11 (1962), p. 761
- 570) D. C. STEWART and D. KATO: Anal. Chem., 30 (1958), p. 161
- 571) 渡辺: 分析化学, 9 (1960), p. 736
- 572) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 335 (丸善)
- 573) 若松: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 638
- 574) B. J. BARNONG and J. L. MARIARTY: Anal. Chem., 34 (1962), p. 871
- 575) J. S. FRITZ, M. J. RICHARD and W. J. LANE: *ibid.*, 30 (1958), p. 1792
- 576) 高野: 分析化学, 15 (1966), p. 1087
- 577) K. N. MUNSHI and A. K. DEY: Anal. Chem., 36 (1964), p. 2003
- 578) S. SHIBATA: Anal. Chim. Acta, 28 (1963), p. 388
- 579) B. BUDESINSKY and A. BEZDEKOVA: Z. Anal. Chem., 196 (1963), p. 172
- 580) K. V. TSEKASAVICH and N. S. POLUETKOV: Zh. Analit. Khim., 19 (1964), p. 1309
- 581) V. KNORRE: Ber., 32 (1900), p. 1924
- 582) 関本, 高佐: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 255
- 583) A. A. AMSHEEVA and D. A. BEZYGLYI: J. Anal. Chem. U. S. S. R. 16 (1961), p. 683
- 584) S. S. AHLUWALIA and J. KORKISCH: Anal. Chem. Acta, 31 (1964), p. 552
- 585) 三角: 日化, 74 (1953), p. 67
- 586) 関本, 松本, 小田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 257
- 587) H. J. THOMANN and U. JUNGHANS: Ueue Hütte, 7 (1962), p. 421
- 588) T. N. NAZARCHUK, V. P. KOPYLOVA and N. K. CHUGUNNAYA: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 298
- 589) H. GREEN: BCIRA, J., 11 (1963), p. 384
- 590) J. E. ROBERTS and M. J. RYTERBAND: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1585
- 591) E. A. NECHAEVA and T. M. KHOLODKOVA: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 803
- 592) I. E. LEV and M. S. KORTUN: *ibid.*, 28 (1962), p. 273
- 593) H. J. GRABNER: Z. Anal. Chem., 201 (1964), p. 401
- 594) L. S. SERDYUK and V. S. SMIRNAYA: Zh. Analit. Khim., 20 (1965), p. 161
- 595) L. M. BUDANOVA and S. N. PINAEVA: *ibid.*, 20 (1965), p. 320
- 596) H. ONISHI and C. V. BANKS: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1887
- 597) S. P. SANGAL: Microchem. J., 8 (1964), p. 169
- 598) O. MENIS, T. C. RAINS and J. A. DEAN: Anal. Chem., 31 (1959), p. 217
- 599) 後藤, 須藤: 日化, 81 (1960), p. 80
- 600) S. SHIBATA: Anal. Chim. Acta, 21 (1958), p. 177
- 601) S. P. SANGAL and A. K. DEY: Chim. Anal. (Paris), 46 (1964), p. 223
- 602) S. P. SANGAL: J. Prakt. Chem., 29 (1965), p. 76
- 603) L. S. SERDYUK and V. S. SMIRNAYA: Zh. Analit. Khim., 20 (1965), p. 161