

## 技術報告

UDC 543.426 : 669.296 : 669.297 : 669.293 : 669.294 : 669.14

## 化学分離・けい光 X 線法による鉄鋼の分析\*

遠藤 芳秀\*\*・松村 泰治\*\*\*・杉原 孝志\*\*\*

## Analysis of Steel by X-ray Fluorescence with Chemical Technique

Yoshihide ENDO, Yasuharu MATSUMURA, and Takashi SUGIHARA

## Synopsis:

Determination of several elements in steel by X-ray fluorescence method with chemical analysis technique was studied. Techniques used were (A) chemical separation-glass bead method, (B) precipitation separation-direct method, and (C) gasification separation-direct method. The method of item (A) was applied to the determination of niobium and tantalum, and of zirconium and hafnium. The method of (B) was applied to the determination of trace amount of tungsten and (C) was applied to arsenic determination. The method of (A) enables to determine with ease the elements, which are difficult to separate each other by conventional chemical analysis method, such as niobium and tantalum, or zirconium and hafnium. The method of (B) and (C) are suitable to trace analysis. These methods have several merits: (1) procedures are simple and rapid analysis is available, (2) obtained values agreed accurately with the certified values by chemical analysis method, (3) proper separation method is applicable, (4) it is possible to standardize with standard reagent.

Coefficient of variation (CV) were 6%, 4%, 2% and 7% for the niobium and the tantalum of 0.04% content, the zirconium and the hafnium of 0.02% content, the arsenic of (0.001-0.005)% content, and the tungsten of 0.005% content, respectively.

## 1. 緒 言

鉄鋼分析におけるけい光 X 線分析法の応用領域の拡大を目的とし、化学分離・けい光 X 線分析法の研究を行なった。用いる化学分離法は多くの場合、従来の湿式化学分析の手法をそのまま適用することができる。化学分析にけい光 X 線の技法を加えることにより、化学分析法では化学的挙動が類似して相互の分離定量が困難な元素も容易に定量できること、分離時目的元素以外の元素が共存してもけい光 X 線で定量するため影響が少ないこと、必要に応じ分離した沈殿をそのまま定量できるため微量の分析ができること、さらには標準試薬で標準化できるため絶対法として評価し得ることなどの特長が生ずる。

実験した分析法のうち、ガラスビード法については既に鉄鉱石分析への応用例<sup>1)</sup>あるいは鋼中の希土類元素の分離定量法<sup>2)</sup>などが報告されている。前者はマトリックス効果の軽減による鉄鉱石分析の一元化に、後者は従来の化学分析法では分離不可能な元素の定量に新機軸を与えた。筆者らはこの方法を応用して、鋼中の Zr, Hf の定量ならびに Nb, Ta の定量を行なった。引き続き分

離した沈殿を直接けい光 X 線で定量する直接法の研究を行なった。このような方法は鉄鋼分析ではあまり報告されていない。対象元素は鋼中の微量 W と As である。W については沈殿分離、As については気化分離を行なった。

本報告で対象としたこれらの元素は応用の一例であり、化学分離・けい光 X 線分析法の手法を用いることにより、多くの元素の幅広い定量が可能であろう。

## 2. 分析方法の概要

## 2.1 化学分離・ガラスビード・けい光 X 線分析法

(1) 適用：本法は共沈物の化学的挙動が類似し、化学的手法では相互の分離困難な元素の定量に適する。ビードにするための希釈効果は免かれない。一般に定量下限は 10<sup>-2</sup>% のオーダーまでである。

(2) 方法：試料を酸などで分解し、適当な沈殿剤を用いて目的元素を分離する。分離した沈殿は灰化後ガラスビード化し、けい光 X 線分析法により定量する。

## 2.2 沈殿分離・直接けい光 X 線分析法

(1) 適用：微量にも適する。一般に 10<sup>-3</sup>% のオーダーまで定量できる。沈殿を分別後直接に定量するため、

\* 昭和51年10月、53年4月本会講演大会にて発表 昭和53年3月6日受付 (Received Mar. 6, 1978)

\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.,)

\*\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.,)

濾紙上における沈殿の均一性が問題となる。そのため、沈殿量の多いとき、あるいはその嵩が多い場合は好ましくない。

(2) 方法：試料を酸などで分解し、適当な沈殿剤を用いて目的元素を分離する。分離した沈殿を濾紙のまま直接けい光 X 線分析法により定量する。

### 2.3 気化分離・けい光 X 線分析法

(1) 適用：この方法は As, Sb のように還元剤により水素化物として発生する元素の定量に適している。定量下限は  $10^{-3}\%$  のオーダーで微量を対象とすることができる。

(2) 方法：試料を酸などで分解後鉄を還元する。亜鉛などを用いて目的元素を気化物として発生させ、捕捉剤で捕捉し、けい光 X 線分析法で定量する。

### 2.4 標準化

化学分離を用いるけい光 X 線分析法の最も大きな特長の一つは標準試薬を用いて標準化できるので、化学分析法と同様に絶対法としての評価ができることである。

(1) ガラスビード法での標準化は、目的元素の標準溶液をマイクロシリンジで濾紙上に湿し、白金皿に移す。乾燥灰化後、無水ほう酸ナトリウム 3g を加えて融解しガラスビードを作製する。このようにして目的元素を段階的に加えたものを作り、けい光 X 線分析装置によりけ

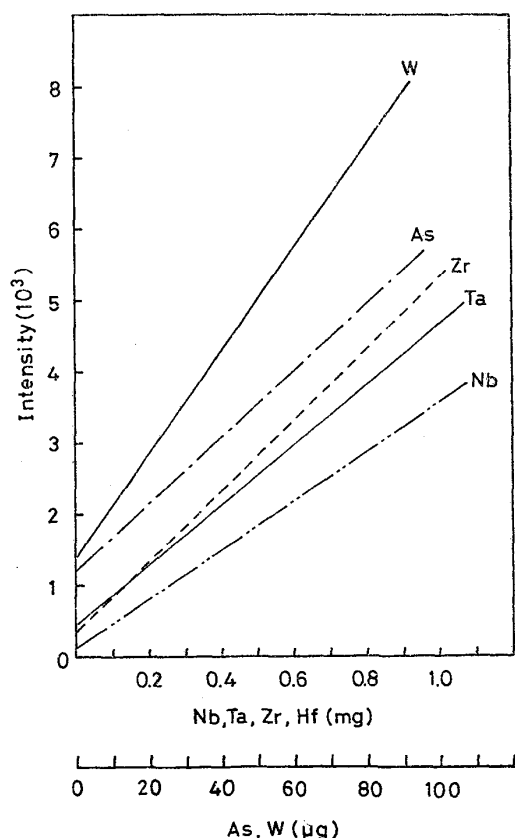


Fig. 1. Calibration curves of each element.

い光 X 線強度を測定し、目的元素の濃度との関係を求めて検量線とする。ただし、ガラスビードは無水ほう酸ナトリウムの単独か、あるいは標準試薬とでは割れを生じ易いので酸化第二鉄 ( $Fe_2O_3$ ) 5 mg 程度を加えて融解した方がよい。

(2) 沈殿分離・直接法の場合は実際試料のときと同量の鉄と目的元素の標準溶液を段階的にはかりとり、実際試料と同様な操作を行なう。分離した沈殿は濾紙と共にあらかじめ無水ほう酸ナトリウムで作製したガラスビード上におき、目的元素の濃度とけい光 X 線強度との関係を求め検量線とする。

(3) 気化分離法の場合も沈殿分離・直接法の場合と同様に操作し、検量線を作製する。

ガラスビード法による Nb, Ta ならびに Zr, Hf, 直接法による W, 気化法による As などの検量線の一例を Fig. 1 に示す。

## 3. 実験および応用例

### 3.1 装置および試薬、器具

(1) けい光 X 線分析装置は島津製作所製、VXQ-130 D 型 (SPQ80 システム) を用いた。この装置は RhX 線管球、出力は常用 45kV, 60mA である。スキャナーとしての分光結晶は  $4''LiF$ 、および  $11''LiF$  である。Nb, Ta, Zr, Hf, W の定量には  $4''LiF$  を As には  $11''LiF$  を用いた。

(2) ガラスビード成型機は Philips 社製、PW1234 型を用いた。この装置でのビードの作製は高周波融解による。

(3) 白金皿は Pt95%, Au5% の合金で  $32mm\phi$  のものを使用した。

(4) As 捕捉装置は Fig. 2 のものを用いた。

(5) ミリポアフィルターは東洋炉紙製の TM45P で

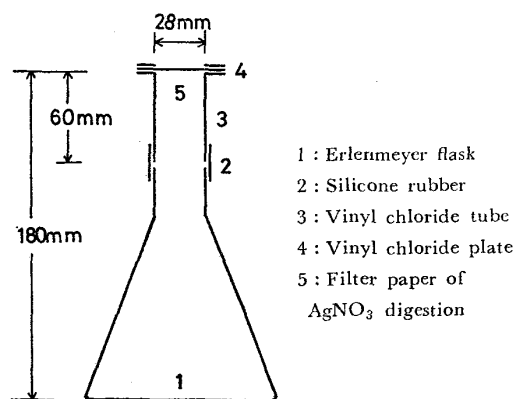


Fig. 2. Apparatus for generation and collection of  $AsH_3$ .

ポアサイズ  $0.45\mu$ , 直径  $48\text{mm}$  のものを用いた。

(6) 試薬はすべて特級またはそれに準ずるものを用い、水はイオン交換による純水を用いた。

### 3.2 応用例

#### 3.2.1 化学分離・ガラスビード法

##### (1) 鋼中の Nb, Ta の分離定量

(a) 分析方法 試料  $1\text{g}$  をはかりにとり硫酸(1+4)  $40\text{ml}$  を加えて加熱分解する。冷却後水を加えて約  $120\text{ml}$  とする。フイチン溶液(1%)  $30\text{ml}$  と少量の沱紙パルプを加え、 $10\text{min}$  間煮沸して沈殿を熟成する。冷却後沱過し、水で十分に洗浄する。沱紙および沈殿を白金るつぼに入れ乾燥後  $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$  で灰化する。灰化物を白金皿に移し、無水ほう酸ナトリウム  $3\text{g}$  とよく混和する。さらに割れを防ぐために酸化第二鉄  $5\text{mg}$  を加え、ガラスビード作製機でビードを作製する。

けい光X線分析装置を用い目的元素のけい光X線強度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より Nb, Ta を定量する。

(b) 実験および考察 本法の沈殿分離の操作の条件は JIS 法<sup>3)</sup>に基づいている。操作の各種条件の検討については JIS 制定時詳細な実験が行なわれており、筆者らの追試確認においても正しい結果が得られたので JIS 通りとした。Nb, Ta の回収率については鉄  $1\text{g}$  共存で Nb  $0.2\text{mg}$  のとき約  $98\%$ , Ta  $0.2\text{mg}$  のとき約  $97\%$  であり、 $100\%$  とみなしてもさしつかえない。回収率は実際操作を通して Nb, Ta の沈殿を生成したのちビード化したものと 2.4 で述べた標準化に基づいて目的元素の標準溶液を沱紙に浸し、灰化後ビード化したものとをそれぞれけい光X線で測定して比較した。

スペクトル線は装置の出力あるいは分光結晶の関係から  $\text{NbK}\alpha_1 0.746\text{\AA}$  (2),  $\text{TaL}\alpha_{1,2} 1.528\text{\AA}$  を用いた。用い

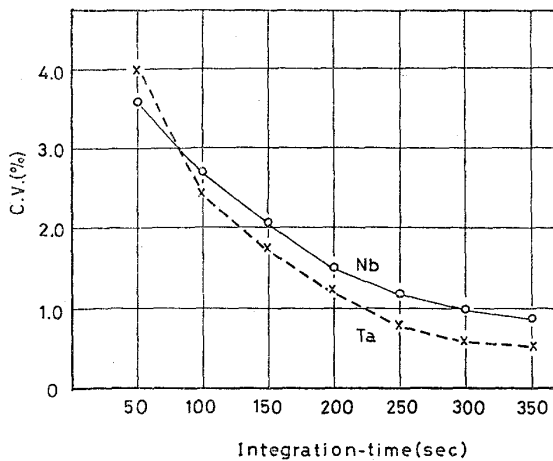


Fig. 3. Relation between integration time and coefficient of variation.

た装置(分解能  $0.02\text{\AA}$ )では Nb, Ta の重なりの影響は認められなかった。積分時間については Fig. 3 に示すように、時間の増加とともに変動係数(CV)は小さくなるが、作業性を考慮して  $120\text{sec}$  とした。

(c) 結果 分離操作を含めた繰り返し精度を Table 1 に、化学分析値(フイチン分離・チオシアン酸アンモニウム吸光光度法)との比較結果を Table 2 に示す。

##### (2) 鋼中の Zr, Hf の定量

(a) 分析方法 試料  $1\text{g}$  に塩酸(1+4)  $100\text{ml}$  を加えて加熱分解し、冷却後水で約  $150\text{ml}$  とする。約  $7\sim 10^\circ\text{C}$  に冷却後少量の沱紙パルプを加え攪拌しながらクペロン溶液(6%)を赤色の沈殿が生成するまで滴下する。沈殿を沱過し、水で十分に洗浄する。以下(1)(a)の Nb, Ta と同様に操作し、Zr と Hf を定量する。

(b) 実験および考察 本法の分離操作は ASTM 法<sup>4)</sup>に基づいており、各沈殿生成条件についてはさらに追試の結果原案通りでよいことを確認した。回収率は鉄  $1\text{g}$  の共存では Zr, Hf それぞれ  $0.2\text{mg}$  のとき約  $99\%$  であり、 $100\%$  とみなしてもさしつかえない。回収率の求め方は Nb, Ta に準じた。

スペクトル線は  $\text{ZrK}\alpha_1 0.786\text{\AA}$  (2),  $\text{HfL}\beta_1 1.374\text{\AA}$ , 積分時間は時間の増加とともに変動係数が小さくなった

Table 1. Reproducibility of analysis for Nb & Ta. ( $n=10$ )

| Element | Added (mg) | Found          |                       |               |        |
|---------|------------|----------------|-----------------------|---------------|--------|
|         |            | $\bar{X}$ (mg) | $R_{\text{max}}$ (mg) | $\sigma$ (mg) | CV (%) |
| Nb      | 0.40       | 0.385          | 0.06                  | 0.023         | 5.97   |
| Ta      | 0.40       | 0.394          | 0.07                  | 0.025         | 6.36   |

Table 2. Comparison with chemical analysis of Nb & Ta.

| Sample  | Method | Chemical | Fluorescent X-ray (Glass-bead) |                  |
|---------|--------|----------|--------------------------------|------------------|
|         |        | Nb (%)   | Nb (%)                         | Ta (%)           |
| A       |        | 0.215    | 0.217<br>0.215                 | 0.009<br>0.008   |
| NBS 19g |        | 0.026*   | 0.025<br>0.025                 | <0.003<br><0.003 |
| JSS 157 |        | 0.044*   | 0.046<br>0.045                 | <0.003<br><0.003 |
| JSS 160 |        | 0.11*    | 0.105<br>0.106                 | 0.007<br>0.005   |
| JSS 161 |        | 0.013*   | 0.013<br>0.015                 | <0.003<br><0.003 |

\* ; Standard value

Table 3. Reproducibility of analysis for Zr & Hf.  
(n = 10)

| Element | Added (mg) | Found          |                 |               |        |
|---------|------------|----------------|-----------------|---------------|--------|
|         |            | $\bar{X}$ (mg) | $R_{max.}$ (mg) | $\sigma$ (mg) | CV (%) |
| Zr      | 0.20       | 0.197          | 0.03            | 0.007         | 3.28   |
| Hf      | 0.20       | 0.209          | 0.04            | 0.009         | 4.24   |

Table 4. Comparison with chemical analysis of Zr & Hf.

| Sample    | Method   | Fluorescent X-ray (Glass-bead) |        |
|-----------|----------|--------------------------------|--------|
|           | Chemical | Zr (%)                         | Hf (%) |
| JSS 160-1 | Zr (%)   | 0.022*                         | <0.003 |
|           |          |                                | <0.003 |
| JSS 161-1 | Zr (%)   | 0.062*                         | <0.003 |
|           |          |                                | <0.003 |
| B         | Zr (%)   | 0.004                          | <0.003 |
|           |          |                                | <0.003 |
| C         | Zr (%)   | 0.062                          | <0.003 |
|           |          |                                | <0.003 |
| D         | Zr (%)   | 0.059                          | <0.003 |
|           |          |                                | <0.003 |

\* ; Standard value

が、作業性を考慮して 250 sec とした。

(c) 結果 全操作を通じての再現精度を Table 3 に、化学分析値 (キシレノールオレンジ吸光光度法) と  $\odot$  比較を Table 4 に示す。

3.2.2 沈殿分離・直接法

(1) 鋼中の微量 W の定量

(a) 分析方法 試料 1g をはかりとり、これに W の共沈剤としてニオブ溶液 (1mg/ml) 2 ml を加える。王水 30 ml を加えて加熱分解し、さらに過塩素酸 30 ml およびふつ化水素酸 (46%) 1 ml を加え、過塩素酸白煙を発生させる。冷却後水約 50 ml を加えて塩類を溶解し、塩酸 (1+1) 10 ml を加え、水で液量を 100 ml とする。次に亜硫酸ナトリウム溶液 (10%) 20 ml およびタンニン酸溶液 (1%) 10 ml を加え約 10 min 間煮沸する。生成した沈殿をフィルターホルダーにセットしたミリポアフィルターを用い、吸引濾過する。沈殿を濾紙と共にあらかじめ無水ほう酸ナトリウムで作製したガラスビード上におき、これをサンプルホルダーにセットしけい光 X 線により目的元素の強度を測定する。検量線より Zr, Hf の含有率を求める。

検量線は 2.4 により求めるが、日間変動を考慮して分析の都度作成する。

(b) 実験および考察 本法の分離操作は旧 JIS 法<sup>5)</sup>に基づいている。本操作の各種条件については JIS で既に詳細な検討が行なわれており、筆者らの実験でも特に問題点は認められなくこの条件を適用した。ただ、本法では W の沈殿を濾過後直接けい光 X 線で定量するので、このとき沈殿量が多いと濾紙上での沈殿の分布、厚みに均一性を欠いたり嵩の影響等により、けい光 X 線強度がばらつくおそれがある。そのため Nb の添加量に関して実験したのが Fig. 4 であり、W 0.05mg のとき Nb 2mg の添加で十分良好な結果が得られた。この図で Nb 添加量が多いとき、けい光 X 線強度が低くなるのは沈殿の厚みによる影響である。W の回収率については特に微量を対象とし、鉄 1g 含有溶液に W 0.05mg 相当を添加して求めた。結果は Table 5 に示すようにほぼ 100% であった。回収率の測定は、けい光 X 線測定では沈殿の生成操作が必要となり、対比する基準液の沈殿生成に伴う誤差が生ずるので、TPAC (テトラ・フェニール・アルソニウム・クロライド) 吸光光度法により測定した。対比とした基準液は分離操作を行わず直接 TPAC により吸光度を測定したものである。

W のスペクトル線は  $L\alpha_1 1.476\text{\AA}$  と  $L\alpha_1 1.476\text{\AA}$  (2) と

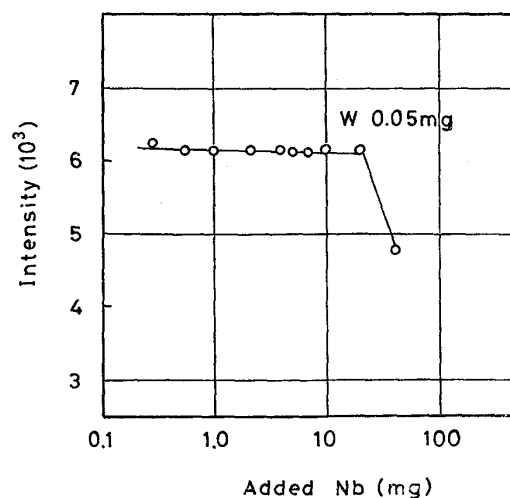


Fig. 4. Effect of added Nb on the intensity of W.

Table 5. Recovery of W.

| Added W ( $\mu\text{g}$ ) | Absorbance* (-log T) |                    | Found W ( $\mu\text{g}$ )*** | Recovery (%) |
|---------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
|                           | Direct               | Precipitation**(A) |                              |              |
| 50                        | 0.038                | 0.039              | 51                           | 102          |
|                           | 0.039                | 0.037              | 48                           | 96           |
| 100                       | 0.078                | 0.076              | 98                           | 98           |
|                           | 0.078                | 0.077              | 99                           | 99           |

\* ; TPAC photometry  
\*\* ; Addition of 1g Fe and 2mg Nb  
\*\*\* ; Calculated from (A)

Table 6. Reproducibility of analysis for W.  
(n = 6)

| Added W (μg) | Found W        |                 |               |        |
|--------------|----------------|-----------------|---------------|--------|
|              | $\bar{X}$ (μg) | $R_{max.}$ (μg) | $\sigma$ (μg) | CV (%) |
| 50           | 48.8           | 2               | 0.25          | 0.51   |
| 500          | 502            | 10              | 1.9           | 0.38   |

Table 7. Comparison with chemical analysis of W.

| Sample    | Method | Chemical (W%) | Fluorescent X-ray (W%) |             |
|-----------|--------|---------------|------------------------|-------------|
|           |        |               | 1g sample              | 0.1g sample |
| NBS 101e  |        | 0.056*        | 0.059                  | 0.054       |
|           |        |               | 0.056                  | 0.055       |
|           |        |               | 0.060                  | —           |
| JSS 604-3 |        | 0.012~0.047   | 0.027                  | 0.026       |
|           |        |               | 0.027                  | 0.028       |
|           |        |               | 0.024                  | —           |
| JSS 605-3 |        | 0.014         | 0.022                  | 0.018       |
|           |        |               | 0.020                  | 0.023       |
|           |        |               | 0.024                  | —           |

\*; Standard value

がある。しかし  $L\alpha_1 1.476\text{\AA}$  では共沈剤として用いた Nb の  $K\alpha_1 0.746\text{\AA}$  (2) との重なりの影響があるため  $L\alpha_1 1.476\text{\AA}$  (2) を用いた。この波長ではタンニン酸で共沈するおそれのある Mo, V はその近接線がなく影響のないことを確認した。

積分時間は作業の迅速性を考慮して 120 sec とした。

(c) 結果 全操作を通してのくり返し精度を Table 6, 化学分析値との比較を Table 7 に示す。

3.2.3 気化分離・直接法

(1) 鋼中の微量 As の定量

(a) 分析方法 試料 1g を王水 30 ml で加熱分解し、過塩素酸 30 ml を加え、白煙発生まで加熱する。冷却後、少量の水と塩酸 10 ml で塩類を溶解し、けい酸等を汙別する。

汙液をひ素補集装置 Fig. 1 に入れ、塩化第一すず溶液 (20%) 15 ml とよう化カリウム溶液 (20%) 3 ml を加え、鉄などを還元したのち、水で液量を約 200 ml とし、室温まで冷却する。亜鉛 3g を 2 回にわたって投入し、As をひ化水素として発生させ補集びんに設置した硝酸銀汙紙により補集する。以下 3.2.2(1) と同様に操作し、As を定量する。

(b) 実験および考察 本法は加藤<sup>6)</sup>らによつて報告された方法について追試確認実験を行い、若干の改良を加えたものである。この方法の原理は Gutzeit 法に準じ

たものであり、気化した  $AsH_3$  を  $AgNO_3$  汙紙に補集し  $AsAg_3$  としたのち定量することにある。

分解酸は原報では過酸化水素・硫酸となつていたが多

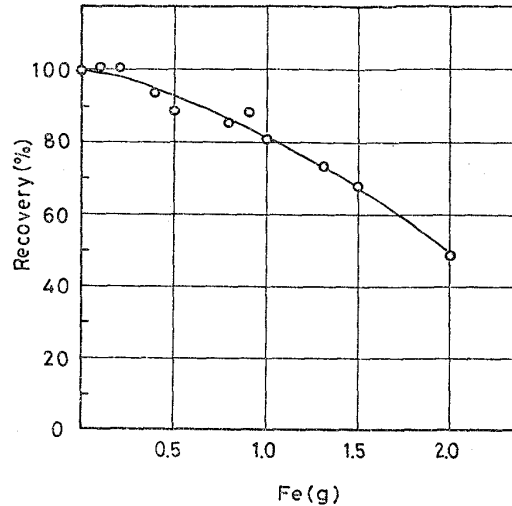


Fig. 5. Effect of Fe on  $AsH_3$  evolution.

Table 8. Reproducibility of analysis for As.  
(n = 6)

| Added As (μg) | Found As       |                 |               |        |
|---------------|----------------|-----------------|---------------|--------|
|               | $\bar{X}$ (μg) | $R_{max.}$ (μg) | $\sigma$ (μg) | CV (%) |
| 10            | 11.38          | 3.7             | 0.26          | 2.28   |
| 50            | 49.05          | 5.1             | 1.06          | 2.16   |

Table 9. Comparison with chemical analysis for As.  
(n = 6)

| Sample    | Method | Chemical (As%) | Fluorescent X-ray (Evolution) (As%) |         |
|-----------|--------|----------------|-------------------------------------|---------|
|           |        |                | 0.0043                              | 0.0045  |
| JSS 110-1 |        | 0.006*         | 0.0040                              | 0.0045  |
|           |        |                | 0.0081                              | 0.0081  |
| JSS 111-3 |        | 0.008*         | 0.0078                              | 0.0077  |
|           |        |                | 0.0024                              | 0.0025  |
| JSS 111-4 |        | 0.003*         | 0.0027                              | 0.0026  |
|           |        |                | 0.0004                              | <0.0004 |
| Pure iron |        | —              | 0.0005                              | <0.0004 |
|           |        |                | 0.0018                              | —       |
| Pig iron  |        | 0.003          | 0.0015                              | —       |
|           |        |                | 0.0040                              | 0.0040  |
| E         |        | 0.004          | 0.0037                              | 0.0039  |
|           |        |                | 0.0065                              | 0.0063  |
| F         |        | 0.006          | 0.0063                              | 0.0061  |

\*; Standard value

くの鋼種に適用できるよう王水・過塩素酸分解法とした。

溶液に含まれる過塩素酸は実験の結果 20 ml~120 ml /200 ml では影響がない。

AsH<sub>3</sub> 生成に必要な亜鉛量は多過ぎると水素の発生が激しくなり、回収率も低下する。実験によれば試料 1 g に対して 5~10 g が適当であり、しかもこの量を 2 分割して投入した方が効果があつた。

回収率に及ぼす鉄の影響は極めて大きく、Fig. 5 に示すように鉄の増加とともに回収率は低下した。したがって鉄量(試料)は一定にして行なう必要がある。この傾向は塩化第一すずの添加量を増加しても同じであつた。

As のスペクトル線には K $\alpha_1$ 1.178Å および K $\alpha_1$ 1.178 Å(2) がある。しかし、K $\alpha_1$ 1.178Å(2) には SbK $\alpha_1$  0.470Å(5) が近接しているため、前者を使用した。

積分時間は作業性を考慮して 300 sec とした。

(c) 結果 全操作を通じてのくり返し精度を Table 8 に、化学分析値との比較を Table 9 に示した。

#### 4. 結 言

化学分離・けい光 X 線分析法を用いる鉄鋼分析への応用について実験した。用いた方法は (A) 化学分離・ガラスビード法、(B) 化学分離・直接法ならびに (C) 気化分離・直接法の 3 種類である。(A) の方法として Nb, Ta の分離定量ならびに Zr, Hf の分離定量を行ない、(B) では微量 W の定量、(C) では As の定量を行なつた。

(1) (A) の方法は従来化学分析では化学的挙動が著るしく類似し、相互の分離が困難な元素の分析を極めて容易にした。

(2) (B), (C) の方法はけい光 X 線で直接定量できるので、微量の分析に効果がある。

(3) 実験した各分析法での定量結果は化学値とほぼ良好な一致を見た。

(4) 操作はいずれも化学分析と比較して簡易であり、作業性もよい。

(5) 変動係数 (CV) は Nb, Ta の含有率 0.04% で 6%, Zr, Hf は 0.02% で 4%, As 0.001~0.005% で 2%, W 0.005% で 7% である。

(6) これらの方法は標準試薬で標準化できるので、化学分析法と同様絶対法として評価できる。

以上述べた化学分離・けい光 X 線を用いる各元素の定量はその一例に過ぎなく、既存の化学分離法を併用することにより、目的に応じて多くの元素の定量が可能となるらう。

#### 文 献

- 1) 鉄鉄鋼共同研究会・鉄鋼分析部会・蛍光 X 線分析分科会提出資料 FX-404(1977)
- 2) 松村哲夫, 諸岡鍊平, 山谷直美, 五藤武: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1159
- 3) JIS, G 1231 (1968)
- 4) ASTM, E-30 (1967)
- 5) JIS, G 1220(1968)
- 6) 加藤研作, 村野正躬: 分析化学, 10(1973), p. 1312