

# イオン交換分離-原子スペクトル分析法による 鉄鋼中微量金属の定量

小熊 幸一\*・加藤 宏治\*・倉島 義博\*・関 達也\*<sup>2</sup>・小野 昭紘\*<sup>3</sup>・石橋 耀一\*<sup>4</sup>

Determination of Traces of Metals in Steel by Ion-exchange Separation and Atomic Spectrometry

Koichi OGUMA, Kouji KATO, Yoshihiro KURASHIMA, Tatsuya SEKI, Akihiro ONO and Yoichi ISHIBASHI

**Synopsis** : Novel two methods for determination of trace metals in steel have been developed by combining ion-exchange separation and atomic spectrometry. Sample is decomposed with hydrochloric acid and hydrogen peroxide. For the determination of Mo of 0.01 m/m % level, the sample is loaded as dilute sulfuric acid solution on a column of anion-exchanger TEVA resin. Iron ion passes through the column and Mo ion retained on the column is then recovered by elution with nitric acid, followed by quantification by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). For the simultaneous determination of Al, Mn, Ni and Co of 0.001 to 0.1 m/m % level, the sample is loaded as hydrochloric acid-oxalic acid-hydrogen peroxide solution on a cation-exchange resin Bio-Rad AG 50W column. Iron ion passes the column as oxalato-complexes, and Al, Mn, Ni and Co ions retained on the column are eluted with hydrochloric acid to be subjected to the simultaneous determination by ICP-AES (for metals of 0.01 to 0.1 m/m % level) or "one drop" flame atomic absorption spectrometry (for metals of 0.001 m/m % level). The analytical results obtained for the steel certified reference materials are in good agreement with certified values and the precision (R.S.D.=1 to 8%) is satisfactory.

**Key words**: ion-exchange separation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; quantitative analysis; steel; Mo; Al; Mn; Ni; Co.

## 1. 緒言

近年、従来の純鉄と特性が異なる高純度の電解鉄が生産されるようになり<sup>1,2)</sup>、これを用いた鉄-50クロム合金などの新特性の合金が作られている<sup>2)</sup>。このような高純度鉄の研究開発には、微量不純物元素の正確な測定が要求される。さらに、スクラップ利用製錬技術の確立の上でも鋼中不純物元素の管理が重要課題になってきている。

一方、最近の分析機器の進歩発展にはめざましいものがある。元素分析法では、原子吸光法分析法に加えて、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)の出現により微量元素分析が一段と容易になった<sup>3)</sup>。しかしながら、鉄鋼分析においてこれら分析法の優れた性能を活かすには、主成分である鉄から目的元素を前分離することが不可欠である。様々な分離法の中で、高純度鉄および鋼中の微量不純物元素の定量に適用できる主な分離法は、共沈法、溶媒抽出法、ガス化法、イオン交換法である<sup>4-6)</sup>。これらのうち、イオン交換法は用いる器具および操作ともに簡単で、イオン交換体と溶離液の組合せにより多様な分離系を構成することができ、人体に有毒

な有機溶媒を必要としない特長がある。

一般に、原子スペクトル分析法の前分離・濃縮法としてのイオン交換分離法は、目的元素を含む溶出液を捕集しオフラインで測定に供する場合と、溶出液をネブライザーにオンラインで導入する場合とに大別することができる。

オフライン分析の例としては、先ず高純度鉄中Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, W, ZrのICP-MS定量の前分離に硝酸-酒石酸-過酸化水素系陽イオン交換<sup>7)</sup>とフッ化水素酸系陰イオン交換<sup>7,8)</sup>の双方が提案されている。また、B選択性イオン交換樹脂Amberlite IRA-743を用いて、Bを同位体希釈ICP-MSにより高精度定量した研究もある<sup>9)</sup>。さらに、高純度鉄中のAg, Cu, Mg, Pb, Znはフッ化水素酸系陽イオン交換により分離し、同位体希釈ICP-MSにより定量できる<sup>10)</sup>。なお、同じフッ化水素酸系陰イオン交換ではあるが、カラムに溶離液を循環させると高純度鉄中のB, Mo, Nb, Sn, Ta, W, ZrをICP-AESで高感度同時定量ができる<sup>11)</sup>。

オンライン分離濃縮の例としては、Amberlite IRA-743<sup>12)</sup>あるいは陽イオン交換樹脂<sup>13)</sup>を充填したカラムを分析システムに組み込み、ICP-AESによるB定量の感度と所要時間を改善した報告がある。また、陰イオン交換樹脂カラムを導

平成10年6月30日受付 平成10年8月31日受理 (Received on June 30, 1998; Accepted on Aug. 31, 1998)

\* 千葉大学工学部 (Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho Inage-ku Chiba 263-8522)

\* 2 日産化学工業 (株) 中央研究所 (Central Research Institute, Nissan Chemical Industries, Ltd.)

\* 3 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (現 (社) 日本分析化学会) (Advanced Technology Research Lab., Nippon Steel Corp., now The Japan Society for Analytical Chemistry)

\* 4 鋼管計測 (株) 分析センター (Analytical Center, Kohkankeisoku Corp.)

Table 1. Operating conditions of the ICP-AES instrument.

Frequency/MHz	27.12
RF power/kW	1.2
Flow rate of Ar/l/min	
Plasma gas	14
Auxiliary gas	1.5
Carrier gas	1.0
Observation height in plasma/mm	15
Integration time	Wavelength/nm
Mo 25 s×5 times	Mo 202.00
Fe 25 s×3 times	Fe 259.94
Al 25 s×3 times	Al 396.15
Mn 25 s×3 times	Mn 257.61
Co 25 s×3 times	Co 228.62
Ni 25 s×3 times	Ni 231.60
Y 25 s×3 times	Y 371.06

入したフローインジェクションシステムにより、Nb(V), Ta(V), W(VI), Zr(IV)をICP-MSにて定量する方法も提案されている<sup>14)</sup>。

本研究では、取扱いの面倒なフッ化水素酸を用いることなく、このたび新規に開発した硫酸系陰イオン交換または既報の塩酸-シュウ酸-過酸化水素系陽イオン交換<sup>15)</sup>によってFe(III)を除去し、目的成分をICP-AESまたはフレーム原子吸光分析法(FAAS)により定量することを試みた。その結果、前者では鉄鋼中のMo、後者ではAl, Mn, Ni, Coについて、適切な精度で保証値とよく一致する分析値が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

鉄標準溶液(10 mg/ml)は、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の24.2 gを0.1 M塩酸500 mlに溶解して調製し、バリアミンブルーBを指示薬として0.01 M EDTAで標定した。モリブデン標準溶液(1 mg/ml)は、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の0.184 gを0.5 Mアンモニアに溶解し、100 mlとした。その他の金属標準溶液は、関東化学製原子吸光分析用標準液(いずれも1000 ppm)を用いた。塩酸、硝酸および硫酸は関東化学製原子吸光分析用、その他の試薬は特級品、水は蒸留・脱イオン水を使用した。

陰イオン交換分離には、TEVA樹脂(粒径100~150  $\mu\text{m}$ , Eichrom Industries, Inc., Darien, IL, USA)を用いた。本樹脂は、疎水性樹脂にジデシルメチルオクチルアンモニウム塩を担持させたものである。この樹脂によるカラム分離には、5 gのTEVA樹脂を内径14 mmのガラスカラムに詰め、ベッド高さ115 mmとしたものを使用した。

陽イオン交換分離には強酸性陽イオン交換樹脂Bio-Rad AG50W-X8, 100-200メッシュ, Cl形(Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA)を採用した。陽イオン交換カラムは、5 gのBio-Rad AG50Wを内径10 mmのガラスカラムに詰め、ベッド高さ115 mmとしたものを用いた。

Table 2. Operating conditions of the AAS instrument.

Flow rate/l/min	
Acetylene gas	2.5
Auxiliary gas	10
Wavelength/nm	
Mg	285.2
Mn	279.5
Fe	248.3
Co	240.7
Ni	232.0

### 2.2 装置

ICP-AESには多元素同時分析用島津ICPV-1000型装置をTable 1に示す条件で使用した。また、FAASには島津AA-630-12型装置に100 mmのバーナーヘッド(アセチレン-空気フレーム)を取付けTable 2に示す条件で用いた。なお、“1滴法”FAASでは、上記装置に日立561型記録計を接続し、Uchidaら<sup>16)</sup>が設計製作したテフロンロートを噴霧器のニードルに直接取付け、これにマイクロピペット(Oxford 7000, Oxford Laboratories, Foster City, CA, USA)で試料溶液100  $\mu\text{l}$ を注入した。

### 2.3 操作

#### 2.3.1 TEVA樹脂に対する金属イオンの分配係数( $K_d$ )の測定

約100  $\mu\text{g}$ の金属イオンを含む40 mlの鉍酸溶液に0.1 gのTEVA樹脂を加え、25°Cで2時間振盪した。樹脂をろ別し、ろ液中の金属イオンをFAASまたはICP-AESにより定量して、次式により $K_d$ を算出した。

$$K_d = \frac{\text{樹脂} 1 \text{ g 中の金属イオン量} (\mu\text{g})}{\text{溶液} 1 \text{ ml 中の金属イオン量} (\mu\text{g})}$$

#### 2.3.2 陰イオン交換分離を利用した鉄鋼中Moの定量

50 mgの試料をはかり取り、2 mlの6 M塩酸と1滴の30%過酸化水素水を加えて加熱分解した。蒸発濃縮後2 mlの5 M硫酸を加え、わずかに白煙が発生するまで加熱した。冷却してから水を加え、不溶物が生じた場合(JSS 503-6)にはろ別し、全容を50 mlに希釈した。この溶液から5 mlを分取し、水で全容を約20 mlに希釈のちコンデショニング済みのTEVA樹脂カラムに毎分0.5 mlの流量で流した。20 mlの0.05 M硫酸でカラムを洗浄後20 mlの7 M硝酸でMoを溶解し、溶出液をそのまま用いてICP-AESで定量した。

#### 2.3.3 陽イオン交換分離を利用した鉄鋼中Al, Mn, Ni, Coの定量

鉄鋼試料50 mgをはかり取り、2.3.2と同様にして溶解し、ほぼ蒸発乾固した。残留物を0.5 M塩酸-0.05 Mシュウ酸-1.2%過酸化水素溶液に溶解して全容を100 mlとし、あらかじめコンデショニングしておいた陽イオン交換カラムに毎分1 mlの流量で流した。続いて40 mlの0.5 M塩酸-0.05 Mシュウ酸-1.2%過酸化水素溶液および30 mlの水で順次カラムを洗浄した後、30 mlの4 M塩酸により目的

Table 3. Distribution coefficients ( $K_d$ ) on TEVA resin in nitric acid media.

Metal	$\text{HNO}_3/\text{M}$					
	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0
Fe(III)	25 (0)	15	6 (0)	0 (0)	0	0
Mo(VI)	178 (30)	115	234 (6)	141 (3)	143	124

Values in parentheses are  $K_d$  on Dowex 1-X10 by a batch method<sup>22)</sup>.

Table 4. Distribution coefficients ( $K_d$ ) on TEVA resin in sulfuric acid media.

Metal	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{M}$						
	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0
Fe(III)	0	0 (9.1)	0	0	0 (0.9)	0	22
Mo(VI)	5150 (527) <sup>a)</sup>	356 (671)	126	66	72 (232)	57	86

Values in parentheses are  $K_d$  on Bio-Rad AG1-X8 by a batch method<sup>23)</sup>.

<sup>a)</sup>Value obtained in 0.06 M sulfuric acid.

金属を一括してカラムから溶離した。溶出液を蒸発乾固し、内標準としてY(測定溶液中0.25 ppm)を添加後、1 M塩酸で20 mlとしてからICP-AESにて同時定量した。またFAASでCoとMnを高感度で測定する場合は、溶出液を蒸発乾固した後2 mlの1 M塩酸溶液とし、その100  $\mu\text{l}$ をマイクロピペットでテフロンロートに注入する“1滴法”により測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 陰イオン交換系の利用

##### 3.1.1 鉍酸溶液系におけるTEVA樹脂への金属イオンの吸着挙動

TEVA樹脂は、硝酸溶液系でTc(VII), Pu(IV), Np(IV), Th(IV)に対し、塩酸溶液系ではTc(VII), Pu(IV), Np(IV), U(VI)に対して高い選択性を示す<sup>17)</sup>。これを利用して放射性廃液中のアクチノイドの濃縮<sup>17)</sup>、水試料<sup>18)</sup>、土壌試料<sup>19)</sup>および放射性廃棄物中<sup>20)</sup>の<sup>99</sup>Tcの測定に利用されている。しかし、その他の金属イオンの本樹脂に対する吸着性に関しては明らかでない。よって、本研究ではまずFe(III)とMo(VI)について、0.1~5 Mの硝酸系および0.05~5 M硫酸系の $K_d$ 値を測定した。結果をTable 3および4に示す。両系の $K_d$ 値は、通常の強塩基性陰イオン交換樹脂(Bio-Rad AG1はDowex 1を精製したもの)の硝酸系<sup>21)</sup>および硫酸系<sup>22)</sup>における $K_d$ 値(一部をTable 3と4に示す)に傾向が類似しているが、値の大きさに若干差が認められる。Fe(III)は希硝酸及び希硫酸中でほとんど錯生成しないため、TEVA樹脂、Dowex 1(Bio-Rad AG1)ともにごく弱く吸着される、あるいは吸着されない。一方、Mo(VI)は硝酸溶液では酸濃度にほとんど無関係にTEVA樹脂に対し

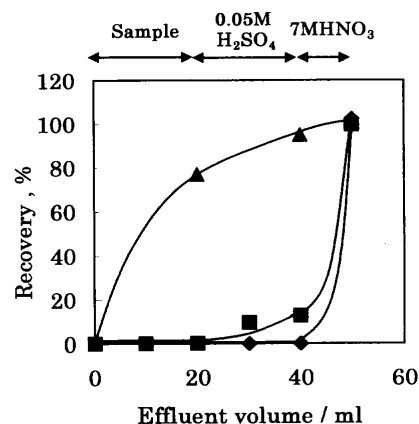


Fig. 1. Elution behavior of Mo(VI). Sample: 20 ml of 0.05 M sulfuric acid solution containing Mo(VI) 100  $\mu\text{g}$ +Fe(III) [50 mg (▲); 5 mg (■); 1 mg (◆)]. Column: 1 g TEVA resin (10 mm i.d.×38 mm).

100~200前後の $K_d$ 値を示し、同濃度硝酸について比較するとDowex 1の場合の6~50倍に相当する。硫酸系では、Mo(VI)は薄い酸濃度領域でTEVA樹脂に非常に強く吸着され、酸濃度の増加とともに急激に減少する傾向が見られる。共通する硫酸濃度について両イオン交換体に対する $K_d$ 値を比較すると、Bio-Rad AG1の方がTEVA樹脂より2~3倍大きくなっている。

以上の結果から、TEVA樹脂を希硫酸系で用いれば、Fe(III)からMo(VI)を分離濃縮できると考えられる。

##### 3.1.2 鉄鋼中のMoの定量

予備実験として、100  $\mu\text{g}$ のMo(VI)に異なる量のFe(III)を共存させ、20 mlの0.05 M硫酸溶液から1 gのTEVA樹脂カラム(内径1 mm, ベット高さ38 mm)にMo(VI)を吸着させることを試みた。その結果、Fig. 1に示すように、Mo(VI)は50 mgのFe(III)が共存すると、 $K_d$ 値から予想されるよりも遙かに早く0.05 M硫酸によるカラム洗浄の初期から溶出した。Fe(III)の量を1 mgまで減らすと、Mo(VI)は20 mlの0.05 M硫酸でカラムを洗浄しても溶出しないことがわかった。よって、実際の分析操作を想定してTEVA樹脂量を5 gに増し、5 mgのFe(III)から100  $\mu\text{g}$ のMo(VI)の分離を試みた。その結果、Fig. 2に示すようにFe(III)がカラムから完全に溶出するまでMo(VI)はカラム内に留まり、その後7 M硝酸によって定量的に溶離できることが確認できた。

なお、希硫酸溶液からMo(VI)をBio-Rad AG1に吸着させようとする、大きな $K_d$ 値に反して一部が吸着されずに漏洩する<sup>22)</sup>。これを防止するには過酸化水素の添加が不可欠である。一方、TEVA樹脂では、上述のように、過酸化水素を含まない希硫酸溶液からMo(VI)を定量的に吸着させることができ、操作が容易であった。

以上の検討結果を踏まえ、2.3.2に示す分析操作により日本鉄鋼認証標準物質2種類を対象としてMoを定量したところTable 5に示す結果が得られた。各分析値は保証値とよく一致しており、再現性も満足できるものである。

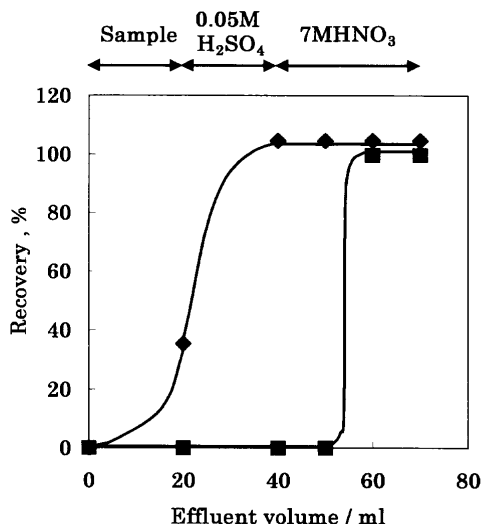


Fig. 2. Elution behavior of Fe(III) (◆) and Mo(VI) (■). Sample: 20 ml of 0.05 M sulfuric acid solution containing Mo(VI) 100  $\mu$ g + Fe(III) 5 mg. Column: 5 g TEVA resin (14 mm i.d.  $\times$  115 mm).

Table 5. Determination of Mo in steel certified reference materials (m/m %, n=4)

Sample	Found	Certified
JSS 503-6 (Nickel Chromium Steel SNC236)	0.0123 $\pm$ 0.0010	0.013
JSS 650-10 (Stainless Steel SUS 430)	0.0199 $\pm$ 0.0003	0.021

### 3・2 陽イオン交換系の利用

#### 3・2・1 シュウ酸-塩酸-過酸化水素系における金属イオンの陽イオン交換挙動

金属イオンは希塩酸溶液から強酸性陽イオン交換樹脂に吸着される。その際、正電荷の大きい金属イオンほど強く吸着される傾向がある。しかし、ここにシュウ酸を加えると多価金属イオンの多くはオキサラト錯体となり、強酸性陽イオン交換樹脂に吸着されにくくなる。Kurodaら<sup>15)</sup>によれば、0.5 M 塩酸-0.05 M シュウ酸-1.5% 過酸化水素溶液において過酸化水素がシュウ酸による Fe(III) の還元を防止し、Fe(III) はオキサラト錯体として保たれる。そのため、本系における Fe(III) の  $K_d$  値はたかだか 2 であり、陽イオン交換樹脂カラムに吸着されずに溶出する。他方、Al(III)、Mn(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II) は本系において 100 前後の  $K_d$  値を示し、陽イオン交換樹脂カラムに吸着される。また、これらの金属イオンは、4 M 塩酸系で陽イオン交換樹脂に対し 2~3 の  $K_d$  値を示すため<sup>23)</sup>、4 M 塩酸により陽イオン交換樹脂から容易に溶離回収できるものと推測される。従って、塩酸-シュウ酸-過酸化水素系陽イオン交換は、鉄鋼試料のマトリックスである鉄を除き、Al、Mn、Ni、Co、Zn などを陽イオン交換樹脂カラムに捕集するのに適していると考えられる。

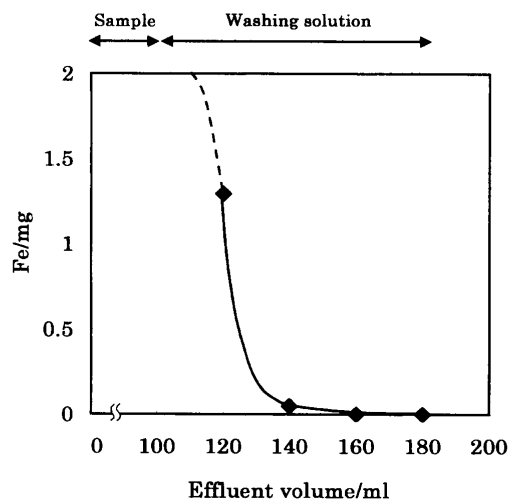


Fig. 3. Elution behavior of Fe(III). Sample: 100 ml of 0.5 M hydrochloric acid-0.05 M oxalic acid-1.5% hydrogen peroxide containing 10 mg Fe(III). Washing solution: 0.5 M hydrochloric acid-0.05 M oxalic acid-1.5% hydrogen peroxide. Column: 5 g Bio-Rad AG 50W-X8 (10 mm i.d.  $\times$  95 mm).

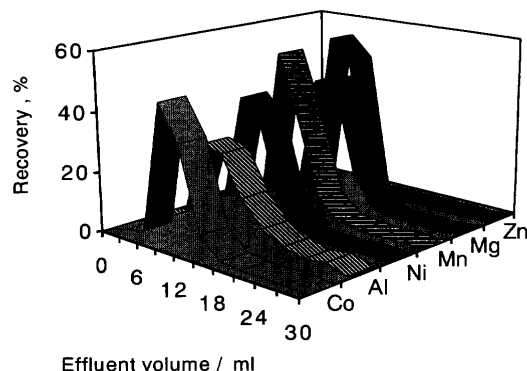


Fig. 4. Elution behavior of Mg(II), Al(III), Mn(II), Ni(II) and Co(II). Sample: 100 ml of 0.5 M hydrochloric acid-0.05 M oxalic acid-1.5% hydrogen peroxide containing metal ions 100  $\mu$ g each. Eluent: 4 M hydrochloric acid. For washing solution and column, see Fig. 3.

#### 3・2・2 鋼中 Al, Mn, Ni, Co の定量

実試料の分析の前に、先ず Fe(III) の溶離挙動を調べた。10 mg の Fe(III) を含む 100 ml の 0.5 M 塩酸-0.05 M シュウ酸-1.5% 過酸化水素溶液として陽イオン交換樹脂カラムに通し、引き続いて 0.5 M 塩酸-0.05 M シュウ酸-1.5% 過酸化水素溶液でカラムを洗浄した。カラムからの溶出液を 20 ml ずつ捕集して Fe(III) の含有量を調べた結果を Fig. 3 に示す。Fe(III) はほとんどカラムを素通りし、試料溶液を流した後に 40 ml の洗浄液を流すとカラムから完全に溶出することがわかった。

次に、Al(III)、Mg(II)、Mn(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II) 各 100  $\mu$ g を含む 100 ml の 0.5 M 塩酸-0.05 M シュウ酸-1.5% 過酸化水素溶液を陽イオン交換樹脂カラムに通し、40 ml の 0.5 M 塩酸-0.05 M シュウ酸-1.5% 過酸化水素溶液および 30 ml の水でカラムを洗浄した。その後、カラムに吸着した金属を

Table 6. Determination of Al, Mn, Ni and Co in iron and steel certified reference materials (m/m %, n=4).

Sample	Al	Mn	Ni	Co
JSS 650-10 <sup>a)</sup> *		0.45±0.001 (0.44)	0.40±0.003 (0.39)	0.022±0.0001 (0.024)
JSS 174-5 <sup>b)</sup> *	0.046±0.0024 (0.038)	0.41±0.001 (0.40)		0.020±0.001 (0.021)
JSS 003-4 <sup>c)</sup> **		0.0035±0.0001 (0.0038)		0.0029±0.00002 (0.0029)
BCS/SS-CRM No. 486/1 <sup>d)</sup> *	0.014±0.001	0.20±0.006 (0.21)	0.083±0.002	0.080±0.002 (0.08)

Values in parentheses are certified values. <sup>a)</sup>Stainless Steel SUS 430, <sup>b)</sup>Minor Element Series B, <sup>c)</sup>Pure Iron Series, <sup>d)</sup>High Speed Tool Steel. \*ICP-AES used; \*\*'one-drop' FAAS used.

4M塩酸で溶離し、溶出液を3mlずつ分取して金属を測定した。その結果をFig. 4に示す。Al(III)は溶離が若干緩やかであるが、30mlの4M塩酸で回収されている。一方、2価金属イオンは20ml以下の4M塩酸で定量的に溶離されている。

以上の結果を踏まえ、2・3・3に示す操作により日本鉄鋼認証標準物質3種類およびBritish Chemical Standard and Euronorm Certified Reference Materials 1種類を分析した。その結果をTable 6に示す。得られた値はいずれも保証値とよく一致し、再現性も良好である。なお、JSS 174-5のAlの定量値が保証値よりも若干大きくなっているのは、実験環境からの汚染によるものと推察される。

#### 4. 結言

イオン交換法により鉄鋼中の微量金属を前分離し、原子スペクトル分析法により定量する方法を確立した。

(1) 0.01 m/m %レベルのMoの定量では、希硫酸溶液とした試料を陰イオン交換樹脂(TEVA樹脂)カラムに通し、Moイオンを保持させ、硝酸で溶離してICP-AESで定量する。

(2) 0.001~0.1 m/m %レベルのAl, Mn, Ni, Coの同時定量では、塩酸-シュウ酸-過酸化水素溶液とした試料を陽イオン交換樹脂(Bio-Rad AG50W)カラムに通してこれら金属のイオンを吸着させ、塩酸で溶離してICP-AESまたはFAASにより定量する。なお、0.001 m/m %レベルの定量には“一滴法”FAASを採用する。

上記の方法により、鉄鋼認証標準物質を分析してほぼ満

足できる結果を得た。

本研究は、(社)日本鉄鋼協会学会部門「有害試薬を用いない新高感度分析技術研究会」の活動の一環として行われたものである。

#### 文 献

- 1) K.Abiko: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 11.
- 2) K.Abiko: *Met. Technol. Jpn.*, **65** (1995), 53.
- 3) A. Montaser and D. W. Golightly (ed.): *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed., VCH, New York, (1992).
- 4) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 5) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 307.
- 6) K.Takada: *Bunseki*, (1995), 640.
- 7) K.Fujimoto and T.Okano: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1314.
- 8) K.Hanada, K.Fujimoto and M. Shimura: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 685.
- 9) K.Fujimoto, K.Funabashi and T.Okano: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1305.
- 10) I.Inamoto and K.Chiba: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 175.
- 11) K.Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 385.
- 12) Y.Takahashi: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 693.
- 13) W.Huanan, C.Yao and W.Jin: *Microchem. J.*, **53** (1996), 88.
- 14) A.G.Coedo, T.D.Lopez and F.Alguacil: *Anal. Chim. Acta*, **315** (1995), 331.
- 15) R.Kuroda and T.Seki: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **296** (1979), 146.
- 16) T.Uchida, I.Kojima and C.Iida: *Anal. Chim. Acta*, **116** (1980), 205.
- 17) E.P.Horwitz, M.L.Dietz, R.Chiarizia, H.Diamond, S.L.Maxwell, III and M.R.Nelson: *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995), 63.
- 18) Technetium-99 in Water, Analytical Procedure, TCW01, EIChroM Industries, Inc., Darien, (1995).
- 19) Technetium-99 in Soil, Analytical Procedure, TCS01, EIChroM Industries, Inc., Darien, (1995).
- 20) O.Egorov, M.J.O'Hara, J.Ruzicka and J.W.Grate: *Anal. Chem.*, **70** (1998), 977.
- 21) J.P.Faris and R.F.Buchana: *Anal. Chem.*, **36** (1964), 1158.
- 22) F.W.E.Strelow and C.J.C.Bothma: *Anal. Chem.*, **39** (1967), 595.
- 23) F.W.E.Strelow: *Anal. Chem.*, **32** (1960), 1185.