

ストリッピングボルタンメトリーを利用する鉄鋼分析

田中 龍彦*

Stripping Voltammetry in Steel Analysis

Tatsuhiko TANAKA

Synopsis : There is a strong need in the recent steel industry to urgently develop a simple and sensitive method for the determination of trace elements in iron and steel without using harmful chemicals in the troublesome preconcentration steps taking a lot of skill and time. Stripping voltammetry comprises the preconcentration and the subsequent stripping steps. This is one of the most sensitive methods for the present purpose. This review describes the theoretical concepts, advantages, operational parameters and practical applications to steel analysis of stripping voltammetry.

Key words: stripping voltammetry; steel analysis; trace element analysis; electrochemical analysis.

1. はじめに

鉄鋼材料中微量成分のJIS化学分析法(重量法, 容量法, 吸光光度法, 原子吸光分析法など)では以下のような幾つかの問題点が指摘されている。

(1) 定量下限が高い

近年, 鉄鋼材料の高級化, 高機能化が進むにつれて, その材料特性を支配する微量不純物元素の含有率はますます低下して厳密な制御が要求され, 分析評価への課題も高度化してきている。しかし, 公定法や従来法では定量感度が不足して対応できず, 材料特性からの分析要求を満たす高感度な化学分析法の出現が強く望まれている。

(2) 前分離・前濃縮操作や環境負荷の高い分析操作を必要とする

一般に低ppmあるいはそれ以下のレベルの微量元素を定量する場合, 定量下限, 精度, 正確さの向上のためしばしば煩雑で時間を要する分離濃縮操作が必要である。JISなどの化学分析法では定量に先立ち溶媒抽出分離等が行われているが, その際有害試薬が用いられている。また, 安全性, 経済性, 環境負荷などの制約が厳しくなるにつれて, 試料量の減少, 測定の迅速化, 装置・操作のダウンサイズ化などが望まれているにもかかわらず, JIS法では一般にグラムオーダーの試料を秤取, 分解して数十ミリリッター以上に定容し, 定量後の試料溶液の大部分は通常廃棄される。このような分析操作は極めて不合理であり, 環境に優しい代替溶媒の探索や簡便かつ迅速でしかも信頼性の高い分析方法の開発は緊急の課題である。

(3) 操作に熟練を要する

近い将来, 練達の分析技術者の不足が予想され, 熟練を

必要とする現行法では信頼できる結果が得られなくなる。特に新製鋼プロセスの開発に支障をきたすことから極めて深刻な問題となるため, 未熟な技術者でも容易に正確な結果が得られる分析方法の確立が早急に望まれている。

電気化学分析法のうちで最も高感度なストリッピングボルタンメトリーは定量操作に分離と濃縮を伴っており, 上記の諸問題を解決できる化学分析法の一つである。本稿では, 初めにストリッピングボルタンメトリーの原理, 特長および実験方法について触れ, 鉄鋼中微量元素の定量への応用に関するこれまでの研究の進歩を紹介する。

ストリッピングボルタンメトリーの理論と応用について述べた本が出版されている¹⁻⁸⁾。また, 分かりやすい日本語の解説⁹⁻¹¹⁾, 実際の応用例に関する総説¹²⁻¹⁷⁾は非常に参考になる。最近のストリッピングボルタンメトリーの進歩を知るためには, 偶数年にまとめられるAnal. Chem. 誌のFundamental Reviewsが役に立つ¹⁸⁾。

2. ストリッピングボルタンメトリーの基礎

2.1 方法と原理

ストリッピングボルタンメトリーは, 目的物質を含む溶液をかき混ぜながら一定時間, 定電位あるいは開回路で作用電極中(または上)に濃縮した後(前濃縮もしくは前電解過程), 析出物を電気化学的あるいは化学的に溶出させ(溶出過程), その際に得られる溶出曲線より目的物質を定量する方法である。溶出方法により次のように分類される。

- (1) 電極電位の変化により得られる電流電位曲線を利用
(a) 正方向への電位走査(析出物が陽極反応で溶出)

アノディックストリッピングボルタンメトリー
(anodic stripping voltammetry: ASV)

- (b) 負方向への電位走査 (析出物が陰極反応で溶出)
カソードイックストリッピングボルタンメトリー
(cathodic stripping voltammetry: CSV)

- (2) 酸化剤による析出物の化学的酸化により得られる電位時間曲線を利用

ポテンシオメトリックストリッピングアナリシス
(potentiometric stripping analysis: PSA)

- (3) 定電流による析出物の電解酸化により得られる電位時間曲線を利用

定電流ストリッピングアナリシス

(constant-current stripping analysis: CCSA)

CCSAは、PSAで適当な酸化剤がないときに利用される。

これらの方法の前濃縮過程では普通電荷授受反応を伴う。ASVやCSVの感度と選択性をさらに向上させるため、前濃縮に錯体の吸着現象を利用する方法が最近盛んに研究されている。この方法は吸着ストリッピングボルタンメトリー (adsorptive stripping voltammetry: AdSV) と呼ばれ、普通のポーログラフイーでは定量できないような無機 (Al, Ca, Ga, Nb, Pt 等) および有機物質の定量に適している。目的物質は次のメカニズムによって作用電極表面に濃縮される：

- (1) 目的物質が錯化剤と反応して錯体を形成し、その錯体が電極表面に吸着する。
- (2) 電極表面に吸着した錯化剤が溶液中の目的物質と反応する。
- (3) 目的物質が電極表面で電解されて原子価が変わり、新しい原子価の物質が錯形成後電極表面に吸着する。
- (4) 電極で電解されて新しい原子価になった溶液中の目的物質が、電極表面に吸着した錯化剤と反応する。

(1)のメカニズムが最も一般的であり、(1)と(2)は無電解 (開回路) でも濃縮できる。溶出は、電位を負方向へ変化するCSV (吸着した錯体中の目的物質または錯化剤の還元電流の検出) によって行われることが多い (AdCSV)。

電流電位曲線 (Fig. 1) ではピーク電流 (高さ) またはピーク面積が、電位時間曲線 (Fig. 2(a)) では溶出時間 (析出物の標準酸化還元電位で静止している時間, τ) が溶液中の目的物質の濃度に比例するので、標準溶液で作成した検量線から目的物質を定量することができる。PSA および CCSA では、電位時間曲線の微分曲線を作成し (Fig. 2(b)), そのピーク面積から定量する方法が一般的である。

2・2 特長

上述したように、定量操作に目的物質の前濃縮を含むストリッピングボルタンメトリーは、

- ① 高感度 (定量下限は 10^{-10} ~ 10^{-11} M にも達する)
- ② 高精度 (10^{-9} M で ± 5 % 程度)

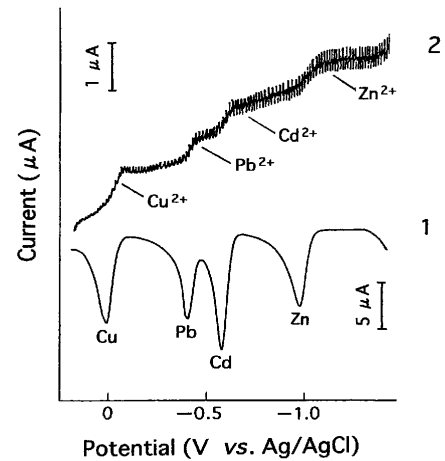


Fig. 1. Typical anodic stripping voltammogram (curve 1). Curve 2 is the corresponding polarogram.

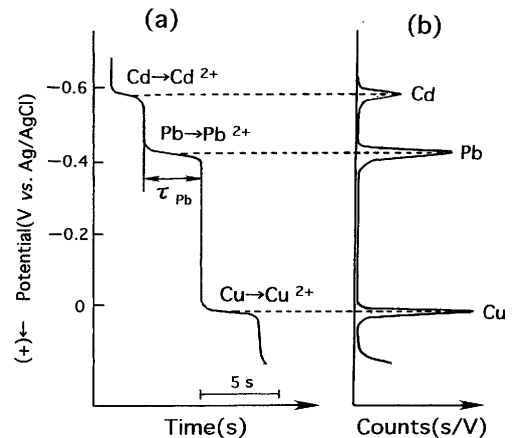


Fig. 2. Typical potentiometric stripping curves. (a) Potential vs. time, and (b) potential vs. counts.

- ③ 操作が簡便で、熟練を必要としない
- ④ 迅速
- ⑤ 有害試薬を用いる分離操作が不要
- ⑥ 数元素の同時定量が可能
- ⑦ 化学形態別分析 (スペシエーション) が可能
- ⑧ 装置が簡単で比較的安価
- ⑨ 分析操作のコンピュータ化、自動化が容易

などの特長を有し、マトリックス鉄や共存成分からの妨害が抑制できればこの方法は鉄鋼中微量元素の定量に最適である。また、試料を分解して得られた酸溶液を複雑な化学処理や多量の試薬の添加をすることなく電解液として使用すると、分析操作が簡単でコンタミネーションや損失を防ぐことができる。さらに、ストリッピングボルタンメトリーはダウンサイズ化が容易であるなどの長所が期待できるにもかかわらず、鉄鋼分析へ応用された例はそれほど多くない。

2・3 作用電極と電気化学セル

ストリッピングボルタンメトリーの結果は、作用電極の選択によって決まる。水銀、カーボン (グラッシーカーボ

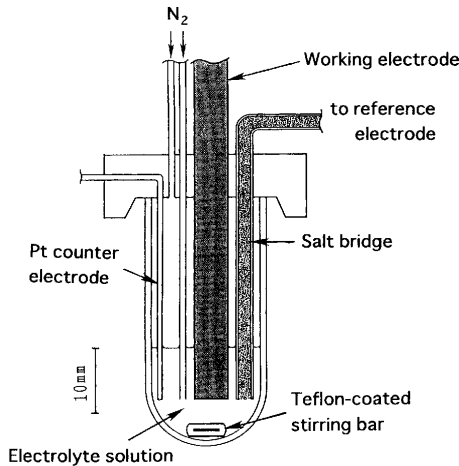


Fig. 3. Glass electrochemical cell.

ン、グラファイト等)、白金、金、銀などが作用電極に用いられる。水銀に比べ固体の電極は取扱いやすいが表面状態は極めて複雑であるから、その調製や保存に細心の注意を払わないと再現性のよい定量結果が得られない。また、電極材料によっては析出金属との間で金属間化合物が形成されて定量に影響することもあるので注意が必要である。

大きな水素過電圧（負側の適用電位範囲が広い）と小さな残余電流を有し、優れた再現性が得られるつり下げ水銀滴電極（HMDE）が最も広く使用されている。水銀膜電極（MFE）は HMDE より再現性はやや劣るが、感度および分解能はよい。PSA では、酸化剤として試料溶液に加えた水銀(II) を *in situ*（目的物質と同時に）に固体作用電極上に水銀として形成させる水銀膜電極が用いられる。

耐薬品性に優れ、表面汚染の影響が少ないグラッシーカーボン電極（GCE）は、カーボン電極のうちでは正負の適用電位範囲が比較的広く、多くの定量に用いられている。グラッシーカーボンより適用電位範囲が狭いグラファイト電極（GE）も安定した残余電流が得られる。酸素過電圧が大きい（正側の適用電位範囲が広い）白金と金電極の作製は非常に容易であるが、白金表面は酸化や還元を受けやすい。ハロゲン化物、硫化物、セレン(IV)等の CSV には銀電極が用いられる。感度を向上させるため、有機試薬等を用いて固体電極表面を適当に化学処理した各種の修飾電極が提案されている^{19,20)}。

ストリッピングボルタンメトリー用に決まった電気化学セルはないが、電解液の種類と組成、目的物質の器壁への吸着損失、セルからのコンタミネーション、取扱い、組み立てと洗浄の簡易性などを考慮して、その材質、形状、大きさなどを選ぶ。Fig. 3 に筆者らが鉄鋼分析のストリッピングボルタンメトリーに常用している電気化学セルの一例を示す。

2・4 前濃縮過程

電解液の種類、濃度と pH は、溶出曲線のバックグラウ

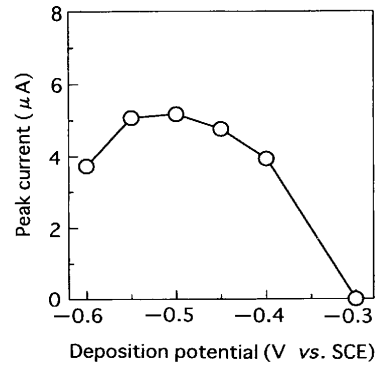


Fig. 4. Relationship between the deposition potential and the peak current of 25 ng/ml arsenic(III) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a rotating gold film electrode.²¹⁾

Table 1. Effect of foreign elements on the differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of 100 ng/ml tellurium(IV) at a rotating silver disk electrode.^{22,23)}

| Permissible concentration ^a (ng/ml) | Electrolytic deposition | Non-electrolytic deposition |
|--|--|-----------------------------|
| 10000 | Al(III) As(V) Cd(II) Co(II) Ge(IV) Mg(II) Mn(II) Ni(II) Sb(V) V(V) W(VI) Zr(IV) | Bi(III) Cu(II) Zn(II) |
| 5000 | | Se(IV) |
| 100 | Cu(II) | |
| 50 | Se(IV) | |
| 20 | Bi(III) | |
| 5 | Zn(II) | |
| 1 | | |

^a This refers to the maximum concentration of the foreign element which does not interfere with the determination.

ンド電流の安定性およびピークの高さと形状から決定する。マトリックス鉄が共存した試料溶液がそのまま電解液として利用できれば操作は非常に簡便になる。前濃縮の前に、不活性ガスを 1~5 分間電解液中に導入して十分に溶存酸素を除去すれば残余電流を低減させることができる。溶存酸素を酸化剤として利用する PSA がある。

通常作用電極の電位を一定にして目的物質を電着させる。前電解電位は目的物質のポーラログラム半波電位を目安にして選択する。例えば、水銀電極に目的金属イオンのみを還元析出させるには、その金属イオンの半波電位より約 0.2 V だけ負電位に設定する。実際には、電着が定量的に進行しかつピーク電流が最大となる電位を選ぶ (Fig. 4)²¹⁾。前電解電位を変えると共存元素の妨害を避けられることがある。全く電位をかけなくても（開回路で）目的物質を作用電極上に濃縮することができる場合もある。無電解濃縮法を適用すると、共存元素の影響が無視できることが多い。例えば銀電極を用いるテルル(IV) の CSV において、電解濃縮法で著しい妨害を示した亜鉛(II)、ビスマス(III)、銅(II) は、無電解濃縮法により妨害の程度は減少した (Table 1)^{22,23)}。

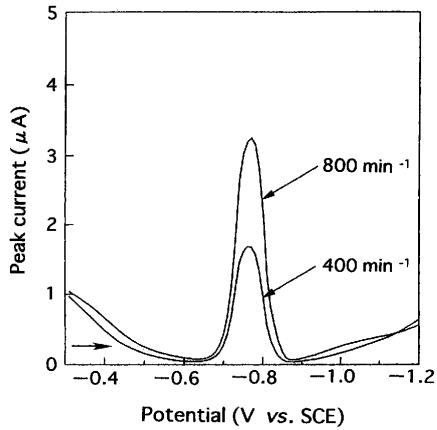


Fig. 5. Effect of the stirring speed on the peak current of 4 ng/ml sulfide by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a rotating silver disk electrode.

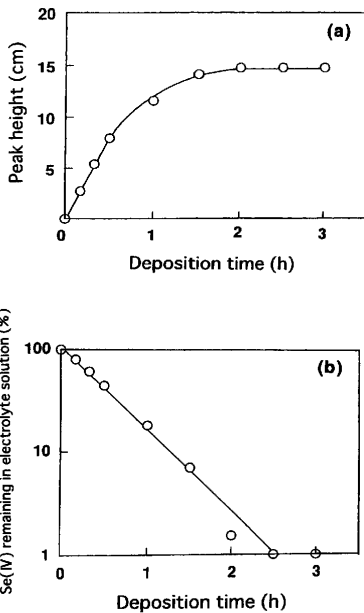


Fig. 6. Progress of electrodeposition of 20 ng/ml selenium(IV).²⁴⁾ (a) Peak height vs. deposition time, and (b) selenium(IV) remaining in electrolyte solution vs. deposition time.

電解液のかき混ぜは濃縮率を高める（拡散層を薄くする）のに効果的であり、かき混ぜ速度を速くするとピーク電流は増大する（Fig. 5）。磁気かくはんあるいは作用電極を回転させる（回転電極）方法が採用されるが、濃縮率が常に一定になるように再現性のよいかき混ぜが要求される。回転電極は、磁気かくはんに比べて物質移動速度が速くかつ安定した濃縮率が得られるが、むやみに速くすると（4000 min⁻¹以上）濃縮率に変動が起りやすく再現性のある溶出曲線が得られない。溶液を流す方法（フローセル）もかき混ぜに有効である。

濃縮（前電解）時間を長くするとピーク高さ（またはピーク面積）は増加し（Fig. 6(a)²⁴⁾、前濃縮過程は次の理論式²⁵⁾に従う（Fig. 6(b)）。

Table 2. Relationship between differential pulse cathodic stripping voltammetric determination ranges of manganese(II) at a platinum electrode and deposition time.²⁶⁾

| Deposition time (s) | Determination range (μg/g sample) |
|---------------------|-----------------------------------|
| 600 | 1~ 30 |
| 100 | 10~ 100 |
| 50 | 20~ 200 |
| 10 | 100~1000 |
| 1 | 1000~5000 |

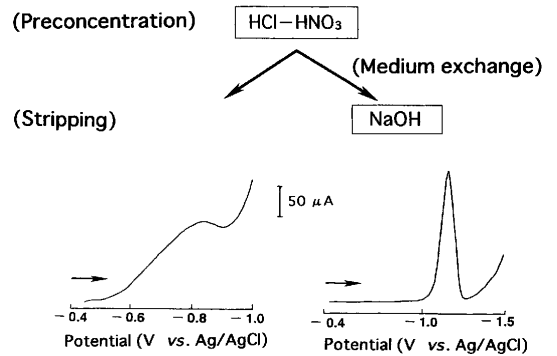


Fig. 7. Differential pulse cathodic stripping voltammograms for 100 ng/ml tellurium(IV) at a rotating silver disk electrode using a medium-exchange procedure.²²⁾

$$Q = Q_0(1 - e^{-ktS/V}) \dots \dots \dots (1)$$

ここで Q は目的物質の析出量、 Q_0 は電解液中の目的物質の最初の量、 k は定数、 t は濃縮時間、 S は作用電極の表面積、 V は電解液量である。濃縮時間は目的物質濃度に依存して選ぶ（ $10^{-7}M$ で 1~5 分、 $10^{-9}M$ で 10~20 分）。濃縮時間を十分に長くすることにより適用濃度範囲を広げる（定量下限を下げる）ことも可能であるが（Table 2²⁶⁾、あまり長い濃縮時間は金属間化合物の形成などを引き起こすので不適當である。操作の迅速性の観点から普通 30 分以内に設定することが多い。式（1）から明らかなように、作用電極表面積と電解液量の比（ S/V ）を大きくすることは析出速度を速めるのに有効であるが、バックグラウンド電流の増加に十分注意しなくてはならない。

2・5 溶出過程

溶出は、普通前濃縮過程のときと同一電解液で行われる。電解液が流動していると安定した再現性のある電流値が得られないため、濃縮後は電解液を静置（5~60 秒間）させてから溶出曲線を記録する。多元素を同時に濃縮した場合には、析出元素は各々の酸化還元電位に従って逐次溶出する。

前濃縮過程で使用した電解液中で溶出すると水の電解が併発したり、共存元素の妨害を受けることがあるが、別の電解液中で溶出させると（支持電解質溶液交換法）これらの妨害を除くことができる場合がある（Fig. 7²²⁾。析出物

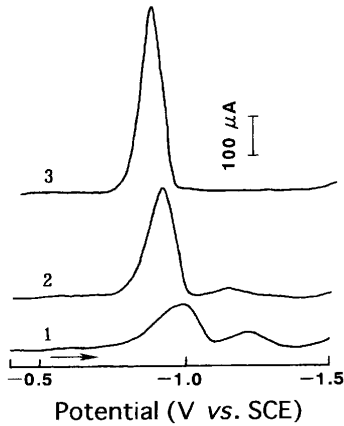


Fig. 8. Effect of the sodium hydroxide concentration in the stripping medium on the differential pulse cathodic stripping curve for 100 ng/ml sulfide at a rotating silver disk electrode.²⁷⁾ NaOH concentration: 1, 0.02; 2, 0.2; 3, 2 M.

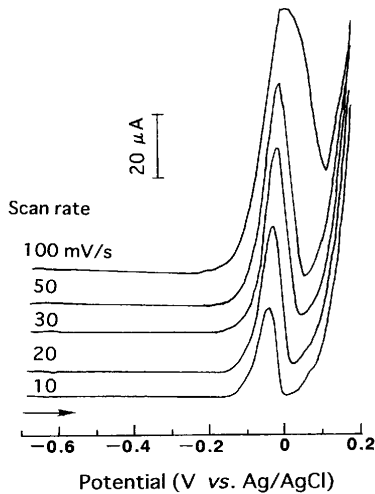


Fig. 9. Effect of the scan rate on the differential pulse anodic stripping voltammogram for 50 ng/ml copper(II) at a rotating glassy carbon electrode.²⁸⁾

の付いた作用電極を大気中へ引き出すこの方法から派生するいろいろな問題は、フローシステムを適用すればある程度解決できる。溶出用電解液の濃度がピーク形状に影響する場合がある。例えば銀電極を用いた硫化物の CSV では、水酸化ナトリウム濃度を濃くするとアンダーポテンシャルピークは消失し、主ピークの高さが大きくなって簡便性のみならず精度と正確さが向上した (Fig. 8)²⁷⁾。

電極電位の走査速度はピーク形状とピーク電流に影響を及ぼし、走査速度を大きくすればピーク電流も大きくなる。しかし Fig. 9 に示すように、あまり速い走査速度ではピーク形状は崩れ、バックグラウンド電流の傾きが大きくなって SN 比は悪くなる²⁸⁾。通常 10~50 mV/s が適当であろう。作用電極に濃縮された析出物は、1 回の電位走査で完全に溶出しないこともある。

電極電位の変化を利用して溶出するストリッピングボルタンメトリーの定量下限は、ポーラログラフィーと同様に

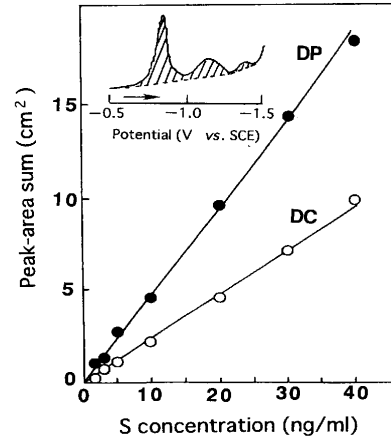


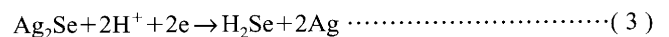
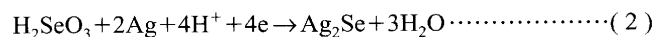
Fig. 10. Calibration curves (peak-area sum vs. sulfide concentration) by direct current (DC) or differential pulse (DP) cathodic stripping voltammetry at a rotating silver disk electrode.²⁹⁾

電気二重層の充電に伴う容量電流によって制限される。連続電位変化 (DC) 法では容量電流の影響が大きい (SN 比が小さい)。高い定量感度を得るためには、容量電流がほとんど含まれない、すなわち全電流からファラデー電流だけを効率よく取り出すための種々の加電圧方法が採用される。直流加電圧に微小な一定の電圧、幅および周期をもつパルスを重ねし、パルスを重ねしてから容量電流がほとんど流れなくなったパルスの終わりの電流値とパルスを重ねする前の電流値との差を測定する示差パルス (DP) 法は、連続電位変化法に比べ感度および分解能が数倍向上し最も広く用いられている (Fig.10)²⁹⁾。その他、各種のポーラログラフィーも適用される。

3. ストリッピングボルタンメトリーの応用

3.1 定量可能な元素

複数の原子価をもつ元素では、サイクリックボルタモグラムを参考にして定量に利用するピーク (電極反応) を決定する。例えば、銀作用電極を用いてセレン (IV) ($\leq 100 \mu\text{g/ml}$) と電極との反応をサイクリックボルタンメトリーにより調べたところ、二つのカソードピーク (C_1 , C_2) と一つのアノードピーク (A) が存在し (Fig.11)²⁴⁾、ピーク C_1 と C_2 ではそれぞれ式 (2) と (3) の還元反応が起こる。



すなわち、セレン (IV) は銀電極上にセレン化銀として電着し (式 (2)), 式 (3) のように溶出することが分かる。しかし、前濃縮と同じ溶液 (強酸性) 中で溶出した場合、水素の発生反応が併発して溶出曲線のバックグラウンド電流の傾きが非常に大きくなるので、溶出は塩基性溶液中で行う必要がある (式 (4))。

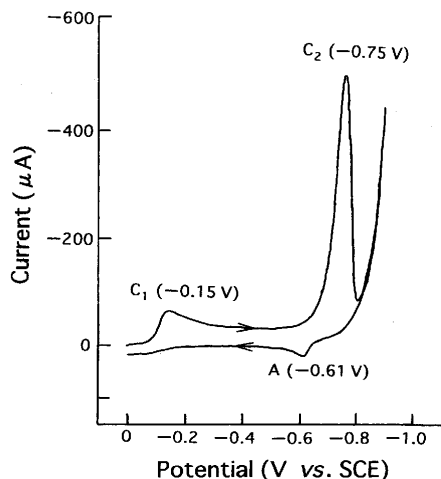


Fig. 11. Cyclic voltammogram for 100 $\mu\text{g/ml}$ selenium(IV) at a stationary silver disk electrode at a scan rate of 100 mV/s .²⁴⁾

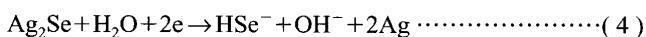


Fig.12 は、ピーク高さが溶液中のセレン(IV)濃度に比例していることを示す検量線であり、この関係からセレンを定量することができる³⁰⁾。

現在までに間接法も含めると約70元素が定量され、主に環境試料や生物試料の微量成分分析に応用されている。多くの金属イオンの定量にはASVとAdSVが、ハロゲン化物、硫化物などの陰イオンにはCSVが、電気化学的に不活性な元素にはAdSVが主に利用される。各種のストリッピングボルタンメトリーを利用して定量できる元素も多い。

例えばマンガン(II)の定量では、マンガン(II)を金属マンガンとして電着してから酸化溶出するASV、酸化マンガン(IV)として電着後還元溶出するCSV等が開発されているが、鉄鋼分析に適した方法を選択する。鉄鋼中マンガンのASV定量では、鉄(III/II)の半波電位がマンガン(II/0)の半波電位よりも正なためにマンガン(II)の電着が妨害されるので、あらかじめマトリックス鉄を分離除去しておかなければならない。また、水素発生反応や金属間化合物形成が起こって妨害するなど再現性に欠ける。一方CSVでは、かなり正電位でマンガン(II)を電着させるためマトリックス鉄からの妨害を受けにくいので、CSVの方が適していることが分かる²⁶⁾。

3・2 鉄鋼分析への応用

鉄鋼分析への応用例をTable 3に示す。

マトリックスの鉄が作用電極に濃縮するしないにかかわらず、鉄は定量に妨害することが多い。従って、ストリッピングボルタンメトリーを鉄鋼分析へ応用するときの最大の問題点は、マトリックス鉄の影響をどのように抑制するかである。一例として、銅(II)のASVにおける鉄(III)の影響をFig.13に示す²⁸⁾。化学分析法で通常用いられる蒸留分

離^{27,31,50,55,57)}、液液抽出分離^{33,35,57)}、イオン交換分離³⁴⁾などの前処理操作を適用することも可能であるが、酸分解して得られた試料溶液に、しゅう酸塩³⁰⁾、酒石酸(塩)^{36,48)}、りん酸³⁸⁾、トリエタノールアミン³⁹⁾、臭化物⁵⁴⁾を添加する鉄(III)のマスキング、アスコルビン酸^{23,28,42,60)}、よう化カリウム^{21,52)}を添加する鉄(III)の鉄(II)への還元など、全く分離操作を行わずに鉄鋼中微量元素が簡易迅速に直接定量されている。無電解濃縮法^{23,38,45-47,61)}や支持電解質溶液変換法^{23,27,30,38-40,45-47,54,61)}が有効な場合もある。

ストリッピングボルタンメトリーは高感度のために微量試料でも定量できるので、ダウンサイジングが可能となる。筆者らは過塩素酸白煙処理や硫酸イオンの硫化物イオンへの還元蒸留のための安全で簡便な器具を考案し、鉄鋼試料約1mgを直接秤取して硫黄を通常の操作と同等の精度と正確さで定量した(Table 4)⁵⁰⁾。マイクロスケールストリッピングボルタンメトリーにより、①希少価値の高い試料および高価な高純度試薬の節約、②実験廃液、排ガス量の減少、③操作時間の短縮、④ベンチスペースの節約などの長所が期待でき、微量元素のミクロ分布状態や材料特性への影響と効果を明らかにすることができる。

ストリッピングボルタンメトリーをフロー分析へ応用した研究は数多く報告されている。フローシステムとの組み合わせにより、①操作がさらに簡単、迅速になる、②準閉鎖系で測定するために汚染や損失が少ない、③高い感度と精度が得られる、④多元素同時定量がさらに容易となるなどの利点が挙げられる。鉄鋼分析では、コバルトとニッケルの矩形波AdCSV³⁶⁾および銅と鉛のASV⁴⁰⁾による同時定量に応用されている。

4. おわりに

以上、ストリッピングボルタンメトリーの基礎と鉄鋼分析への応用について概説した。有害試薬を用いた前処理操作を伴う現行法とは原理の全く異なるストリッピングボルタンメトリーは、低い定量下限、広い適用範囲、簡便性などの利点を有し、高感度な鉄鋼化学分析法として実用化できる可能性は高く、品質管理分析の省力化、迅速化にも有効である。一例として、Fig.14にマンガン定量におけるCSV²⁶⁾とJIS法^{62,63)}との操作手順の比較を示すが、ストリッピングボルタンメトリーの優位性は明らかである。Table 3中の定量元素の多くは市中スクラップ利用鋼材の品質を劣化するトランプエレメントであり、鉄スクラップ中トランプエレメントの定量方法としても適用できる。ストリッピングボルタンメトリーは非鉄金属材料の分析にも応用され、関連文献は80編以上に上る。

感度が高い水銀電極と同等またはそれ以上の感度、再現性が得られるような固体電極の開発が望まれるが、特に高い選択能を併せもつ化学修飾電極は極めて有望である。

Table 3. Determination of trace elements in iron and steel by stripping voltammetry.

| Analyte | Method | Working electrode | Preconcentration step Supporting electrolyte | Stripping step | Determination range (ppm) | Comments | Reference |
|---------|-------------|--------------------|--|---|---|---|-----------|
| As | ASV | Au film | HCl | | LR 6.7×10^{-10} $\sim 2 \times 10^{-7}$ M | As(III) separated as AsH ₃ with KBH ₄ . Bi and Sb also determined. | 31 |
| | ASV | Nafion/Au-modified | -0.25 V vs. SCE, 2min 0.9 M HCl | -0.25→0.85 V vs. SCE, 250 mV/s | LR 4×10^{-8} $\sim 8 \times 10^{-7}$ M | | 32 |
| | DPASV | Au film | -0.5 V vs. SCE, 3 min 0.3 M HCl-0.1 M HNO ₃ | -0.5→0.2 V vs. SCE, 40 mV/s | 10~450 | As(V) and Fe(III) reduced to As(III) and Fe(II) by KI, and subsequently the generated I ₂ reduced by ascorbic acid. | 21 |
| | CCSA | Au film | -0.35 V vs. Ag/AgCl, 100 s 7 M HCl | 2~12 μA | 1~200 | As(III) separated by selective extraction. Simultaneous electrodeposition of Au and As on GCE. | 33 |
| Bi | ASV | Au film | HCl | | LR 2.4×10^{-10} $\sim 1.9 \times 10^{-7}$ M | Bi(III) separated as BiH ₃ with KBH ₄ . As and Sb also determined. | 31 |
| Cd | ASV | HMDE | -0.8 V vs. SCE, 15min 1 M HCl | -0.8→-0.2 V vs. SCE, 400 mV/min | 0.44 | Cd(II) separated on cation exchanger in the presence of excess EDTA. | 34 |
| | DPASV | HMDE | -1.2 V, 2 min 0.2 M ammonium citrate (pH 2.5) | -1.2→0 V | 2~45 | In iron ore. Fe(III) removed by extraction with diethyl ether. Cu, Pb and Zn determined simultaneously. | 35 |
| Co | Square wave | wall jet | -0.5 V vs. Ag/AgCl | -0.5→-1.4 V vs. Ag/AgCl | 75 | Adsorption of Co(II)-dimethylglyoxime complex. Flow injection analysis. Tartrate added in order to complex Fe(III). Ni determined simultaneously. | 36 |
| | MFE | AdCSV | 0.04 M ammonia buffer-0.022 M potassium tartrate (pH 9) | | LR 6.8×10^{-10} $\sim 10^{-6}$ M | | |
| | PSA | HMDE | 1.20 V vs. SCE NH ₃ -NH ₄ Cl | dissolved oxygen | LR 8.5×10^{-9} $\sim 3.4 \times 10^{-8}$ M | Adsorption of Co(II)-dimethylglyoxime and immediately reduction to Co(Hg). | 37 |
| Cr | DPAdCSV | GE | open circuit, 5 min 0.3 M HNO ₃ -0.4 M H ₂ SO ₄ -0.5 M H ₃ PO ₄ | 0.3→-0.1 V vs. SCE, 50 mV/s 0.3 M HNO ₃ -0.4 M H ₂ SO ₄ | 8~500 | Non-electrolytic adsorption of Cr(VI) complex with diphenylcarbazine (Cr(III)-diphenylcarbazone) after oxidation to Cr(VI) by (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ . H ₃ PO ₄ added in order to complex Fe(III). | 38 |
| Cu | ASV | HMDE | -1.0 V vs. SCE, 3 min 0.3 M triethanolamine -0.3 M NaOH | -0.75→-0.2 V vs. SCE 0.3 M triethanolamine | 5~1000 | Triethanolamine added in order to complex Fe(III). Medium-exchange procedure. | 39 |
| | ASV | HMDE | -0.8 V vs. Ag/AgCl 0.2 M HCl | -0.8→0.3 V vs. Ag/AgCl acetate buffer | 29~1400 | Medium-exchange procedure in flow cell. Pb determined simultaneously. | 40 |
| | ASV | Nafion modified | | | LR 6.3×10^{-2} $\sim 5 \times 10^{-1}$ M | | 41 |
| | DPASV | HMDE | -0.85 V vs. SCE, 2 min 1.8 M HCl-80% 2-propanol | 50 mV/s | 313~383 | Fe(III) reduced to Fe(II) by ascorbic acid. 2-propanol serves the peak resolution. Pb, Sb and Sn determined simultaneously. | 42 |
| | DPASV | HMDE | -1.2 V, 2 min 0.2 M ammonium citrate (pH 2.5) | -1.2→0 V | 2~45 | In iron ore. Fe(III) removed by extraction with diethyl ether. Cd, Pb and Zn determined simultaneously. | 35 |
| | DPASV | rotating GCE | -0.7 V vs. Ag/AgCl 5~1200 s 0.1 M HNO ₃ -0.1 M H ₂ SO ₄ (pH 2.5) | -0.7→0.2 V vs. Ag/AgCl 50 mV/s | 0.5~1000 | Fe(III) reduced to Fe(II) by ascorbic acid. | 28 |
| | PSA | rotating GCE | -0.6 V, 10 min 0.36~1.56 M HCl-0.19~0.79 M HNO ₃ -8~32 ppm Hg ²⁺ | | LR 1.6×10^{-8} $\sim 3.9 \times 10^{-4}$ M | Substrate Fe acts as oxidizing agent. | 43 |
| Ga | AdCSV | HMDE | (pH 5) | | LR 1.4×10^{-8} $\sim 1.7 \times 10^{-6}$ M | Adsorption of Ga(III)-morin complex. | 44 |
| Mn | DPCSV | Pt | 1.45 V vs. SCE, 1~600 s 0.23 M HNO ₃ -0.18 M H ₂ SO ₄ | 1.45→0.65 V vs. SCE, 200 mV/s | 2.8~4280 | Electrodeposition as MnO ₂ . | 26 |
| Mo | CSV | SMME | open circuit, 5 min 0.02 M NaClO ₄ -HNO ₃ (pH 2.8~3.0) | 0.02 M NaClO ₄ -0.001 M HNO ₃ (pH 2.4~3.0) | 45~2010 | Non-electrolytic accumulation as Hg ₂ MoO ₄ . Medium-exchange procedure. | 45 |
| | AdCSV | SMME | open circuit, 3 min HNO ₃ (pH 2.6~3.2) | -0.75→-0.95 V vs. Ag/AgCl 0.001 M HCl | 46 DL 2.1×10^{-8} M | Non-electrolytic adsorption of Mo(VI)-8-quinolinol complex. Medium-exchange procedure. | 46 |
| | AdCSV | SMME | open circuit, 3 min HCl-HNO ₃ (pH 2.6~3.2) | 0→-0.95 V vs. Ag/AgCl 0.04 M BrO ₃ ⁻ -0.1 M acetate buffer (pH 4) | 12000 DL 8×10^{-8} M | Non-electrolytic adsorption of Mo(VI)-8-quinolinol complex. Medium-exchange procedure and catalytic effect of BrO ₃ ⁻ used. | 47 |
| | AdCSV | HMDE | -0.1 V vs. SCE, 1 min 0.005 M NaH ₂ PO ₄ -0.01 M H ₃ PO ₄ (pH 2.40) | -0.1→-0.6 V vs. SCE, 100 mV/s | 0.16~0.66% | Adsorption of 12-molybdophosphoric acid. Tartaric acid acts as complexing agent for Fe(III). | 48 |

Table 3. (continued)

| Analyte | Method | Working electrode | Preconcentration step | Stripping step | Determination range (ppm) | Comments | Reference |
|---------|-------------------|-------------------------|---|---|---|---|-----------|
| | | | Supporting electrolyte | | | | |
| Ni | Square wave AdCSV | wall jet MFE | -0.5 V vs. Ag/AgCl 0.04 M ammonia buffer | -0.5→-1.4 V vs. Ag/AgCl -0.022 M potassium tartrate (pH 9) | 40 LR 7.6×10^{-10} $\sim 10^{-6}$ M | Adsorption of Ni(II)-dimethylglyoxime complex. Flow injection analysis. Tartrate added in order to complex Fe(III). Co determined simultaneously. | 36 |
| Pb | ASV | HMDE | -0.8 V vs. Ag/AgCl 0.2 M HCl | -0.8→0.3 V vs. Ag/AgCl acetate buffer | 53~2100 | Medium-exchange procedure in flow cell. Cu determined simultaneously. | 40 |
| | DPASV | HMDE | -0.85 V vs. SCE, 2 min 1.8 M HCl-80% 2-propanol | 50 mV/s | 2~66 | Fe(III) reduced to Fe(II) by ascorbic acid. 2-propanol serves the peak resolution. Cu, Sb and Sn determined simultaneously. | 42 |
| | DPASV | HMDE | -1.2 V, 2 min 0.2 M ammonium citrate (pH 2.5) | -1.2→0 V | 2~45 | In iron ore. Fe(III) removed by extraction with diethyl ether. Cd, Cu and Zn determined simultaneously. | 35 |
| | CSV | | -0.6 V vs. Ag/AgCl Se(IV)-KHSO ₄ -K ₂ SO ₄ buffer (pH 1.91) | | LR 4.8×10^{-10} $\sim 1.4 \times 10^{-7}$ M | Electrodeposition as PbSe. | 49 |
| S | DPCSV | rotating Ag | -0.4 V vs. SCE, 5 min 0.2 M NaOH | -0.4→-1.5 V vs. SCE, 100 mV/s | 60~200 | Reducing distillation of SO ₄ ²⁻ to S ²⁻ . The sum of the heights of three stripping peaks measured. | 50 |
| | DPCSV | rotating Ag | -0.4 V vs. SCE, 30 min 0.2 M NaOH | -0.4→-1.5 V vs. SCE, 50 mV/s 2 M NaOH | 60~200 | Reducing distillation of SO ₄ ²⁻ to S ²⁻ . Single peak obtained by using medium-exchange procedure. | 27 |
| | DPCSV | HMDE | -0.3 V vs. SCE, 5 min 0.2 M NaOH | -0.3→-1.2 V vs. SCE, 50 mV/s | 4.2 LR 3.1×10^{-8} $\sim 3.1 \times 10^{-7}$ M | Reducing distillation of SO ₄ ²⁻ to S ²⁻ . | 27 |
| Sb | ASV | MFE | 0.3 M HCl-ethanol | | DL 4.1×10^{-10} M | | 51 |
| | ASV | Au film | HCl | | LR 4.1×10^{-10} $\sim 1.6 \times 10^{-7}$ M | Sb(III) separated as SbH ₃ with KBH ₄ . As and Bi also determined. | 31 |
| | DPASV | HMDE | -0.85 V vs. SCE, 2 min 1.8 M HCl-80% 2-propanol | 50 mV/s | 14~100 | Fe(III) reduced to Fe(II) by ascorbic acid. 2-propanol serves the peak resolution. Cu, Pb and Sn determined simultaneously. | 42 |
| | DPASV | rotating Au film | -0.5 V vs. SCE, 5 min 0.1 M HNO ₃ -0.1 M H ₂ SO ₄ | -0.5→0.1 V vs. SCE, 40 mV/s | 22~52 | Sb(V) and Fe(III) reduced to Sb(III) and Fe(II) by KI, and subsequently the generated I ₂ reduced by ascorbic acid. | 52 |
| | AdCSV | SMDE | -0.25 V vs. SCE, 2 min 0.04 M chloroacetic acid-0.01 M NaOH (pH 2.30) | -0.25→-0.9 V vs. SCE, 100 mV/s | 13~32 | Adsorption of Sb(III)-morin complex. 1.5th-order derivative linear-sweep AdCSV. | 53 |
| Se | DPCSV | rotating Ag | -0.5 V vs. SCE, 30 min 0.06 M HCl-0.07 M HNO ₃ (pH 2.5) | -0.5→-1.2 V vs. SCE, 50 mV/s 2 M NaOH | 10~2480 | Medium-exchange procedure. Sodium oxalate added in order to complex Fe(III). | 30 |
| | DPCSV | rotating Ag | -0.5 V vs. SCE, 30 min 0.06 M HCl-0.07 M HNO ₃ -2 M NaBr (pH 2.5) | -0.5→-1.2 V vs. SCE, 50 mV/s 2 M NaOH | 10~2470 | Medium-exchange procedure. NaBr added to eliminate interferences from Fe(III) and Cu(II). | 54 |
| Sn | ASV | MFE | -1.1 V vs. SCE, 3 min 1 M HCl-0.1 mM Hg(NO ₃) ₂ | -1.1→-0.4 V vs. SCE, 125 mV/s | 50~77 | Distillation as SnBr ₄ . Hg plated <i>in situ</i> on GE. | 55 |
| | ASV | HMDE | HCl-HNO ₃ | | LR 8.4×10^{-5} $\sim 8.4 \times 10^{-7}$ M | | 56 |
| | DPASV | HMDE | -0.85 V vs. SCE, 2 min 1.8 M HCl-80% 2-propanol | 50 mV/s | 33~267 | Fe(III) reduced to Fe(II) by ascorbic acid. 2-propanol serves the peak resolution. Cu, Pb and Sb determined simultaneously. | 42 |
| | AdASV | paraffin-impregnated GE | 0.4 V vs. Ag/AgCl, 10 min 0.01~0.02 M H ₂ SO ₄ | 0.4→1.4 V vs. Ag/AgCl, 105 mV/s | 3.7~34 | Adsorption of Sn(IV)-phenylfluorone complex after extraction with toluene as the iodide or distillation as SnBr ₄ . | 57 |
| Te | ASV | GE | -0.45 V vs. Ag/AgCl, 2 min 1 M HCl | 13.7 mV/s | 150 LR $10^{-7} \sim 10^{-5}$ M | | 58 |
| | DPCSV | rotating Ag | open circuit, 30 min 0.18 M HCl-0.21 M HNO ₃ -2 M NaBr | -0.45→-1.5 V vs. Ag/AgCl, 50 mV/s 2 M NaOH | 10~300 | Non-electrolytic accumulation as Ag ₂ Te. Medium-exchange procedure. Fe(III) and the generated Br ₂ reduced by ascorbic acid. | 23 |

Table 3. (continued)

| Analyte | Method | Working electrode | Preconcentration step Supporting electrolyte | Stripping step | Determination range (ppm) | Comments | Reference |
|---------|---------|-------------------|--|--|---------------------------|---|-----------|
| W | AdASV | GE | -0.5 V vs. Ag/AgCl | | DL | Adsorption of low-soluble compound of W(VI) with ϵ -caprolactam and SCN^- . | 59 |
| | | | | 1~2 M H_2SO_4 | 1.5×10^{-7} M | | |
| | DPAdASV | GE | -0.5 V vs. Ag/AgCl 3 min | -0.4 → -0.05 V vs. Ag/AgCl 20 mV/s | 270 | Adsorption as insoluble ternary complex $\text{W}^{\text{VO}}(\text{SCN})_3$ (antipyrine or 4-(dimethylamino)antipyrine) $_4$. | 60 |
| | AdCSV | HMDE | open circuit (pH 2) | 0.05 M H_2SO_4 -0.3 M ClO_3^- | DL | Non-electrolytic adsorption of W(VI)-catechol complex. Medium-exchange procedure. | 61 |
| Zn | DPASV | HMDE | -1.2 V, 2 min 0.2 M ammonium citrate (pH 2.5) | -1.2 → 0 V | 2~45 | In iron ore. Fe(III) removed by extraction with diethyl ether. Cd, Cu and Pb determined simultaneously. | 35 |

AdASV: adsorptive anodic stripping voltammetry. AdCSV: adsorptive cathodic stripping voltammetry. ASV: anodic stripping voltammetry. CCSA: constant-current stripping analysis. CSV: cathodic stripping voltammetry. DL: detection limit. DP: differential pulse. EDTA: ethylenediaminetetraacetate. GCE: glassy carbon electrode. GE: graphite electrode. HMDE: hanging mercury drop electrode. LR: linear range. MFE: mercury film electrode. PSA: potentiometric stripping analysis. SCE: saturated calomel electrode. SMME: stationary mercury microelectrode. SMDE: static mercury drop electrode.

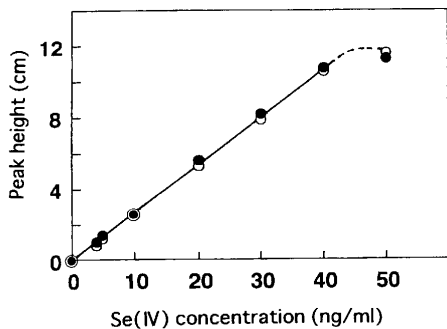


Fig. 12. Calibration curve of selenium(IV) in the absence (○) and presence (●) of iron(III) by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a rotating silver disk electrode.³⁰⁾

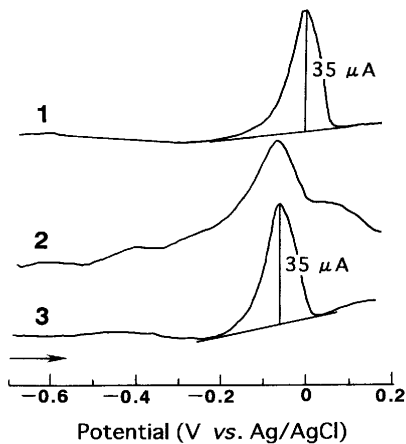


Fig. 13. Differential pulse anodic stripping voltammograms for 25 ng/ml copper(II) at a rotating glassy carbon electrode in the presence of 1: 0 μg/ml iron, 2: 2000 μg/ml iron(III), and 3: 2000 μg/ml iron(II).²⁸⁾

Table 4. Microscale differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of sulfur in steel at a rotating silver disk electrode.⁵⁰⁾

| Sample | Sample taken (mg) | S determined (ng) | S in sample (μg/g) |
|--|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| JSS 241-9 (0.0197 mass%) ^a | 0.99 | 207 | 209 |
| | 1.14 | 223 | 196 |
| | 1.04 | 207 | 199 |
| | 1.27 | 258 | 203 |
| | 0.60 | 116 | 193 |
| | | | Average 200 μg/g |
| | | | Standard deviation 6.2 μg/g |

^a Certified value.

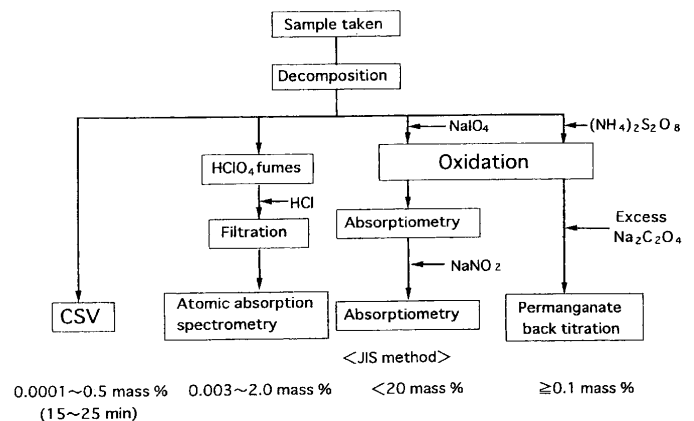


Fig. 14. Comparison of the differential pulse cathodic stripping voltammetric method and the JIS methods (G 1213-1981 and G 1257-1994) for manganese determination.²⁶⁾

また、AdSVは選択性に優れ、今後も進展が予想される方法である。PSAまたはCCSAをフローシステムと組み合わせることにより、かなり短時間に高精度多元素同時定量が

可能となる。マイクロスケールストリッピングボルタンメトリーと併せてこれからの発展を期待したい。

本稿をまとめるに当たり、文献調査に協力された本学の石山高博士に感謝する。

文 献

- 1) E. Bardrecht: *Electroanalytical Chemistry*, vol. 2, ed. by A.J. Bard, Marcel Dekker, New York, (1967), 53.
- 2) R. Neeb: *Inverse Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, (1969).
- 3) Kh.Z. Brainina: *Stripping Voltammetry*, John Wiley & Sons, New York, (1974).
- 4) F. Vydra, K. Štulík and E. Juláková: *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Horwood, Chichester, (1976).
- 5) 伊豆津公佑: トレースアナリシス, 化学増刊78, 藤永太一郎ら編, 化学同人, 京都, (1978), 23.
- 6) J. Wang: *Stripping Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach, (1985).
- 7) J. Wang: *Electroanalytical Chemistry*, vol. 16, ed. by A.J. Bard, Marcel Dekker, New York and Basel, (1989), 1.
- 8) Kh. Brainina and E. Neyman: *Electroanalytical Stripping Methods*, John Wiley & Sons, New York, (1993).
- 9) T. Miwa and A. Mizuike: *Bunseki*, (1975), 356.
- 10) T. Miwa: *Bunseki*, (1989), 976.
- 11) T. Miwa: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 374.
- 12) R. Kalvoda and M. Kapanica: *Pure Appl. Chem.*, **61** (1989), 97.
- 13) M.G. Paneli and A. Voulgaropoulos: *Electroanalysis*, **5** (1993), 355.
- 14) A.Z. AbuZuhri and W. Voelter: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360** (1998), 1.
- 15) H. Sawamoto: *Bunseki Kagaku*, **48** (1999), 137.
- 16) D. Jagner: *Analyst*, **107** (1982), 593.
- 17) J.M. Estela, C. Tomás, A. Cladera and V. Cerdá: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **25** (1995), 91.
- 18) 最新の Fundamental Reviews は, J.L. Anderson, L.A. Coury, Jr. and J. Leddy: *Anal. Chem.*, **70** (1998), 519R.
- 19) Kh.Z. Brainina, A.V. Tchernyshova, N.Yu. Stozhko and L.N. Kalnyshyevskaya: *Analyst*, **114** (1989), 173.
- 20) D.W.M. Arrigan: *Analyst*, **119** (1994), 1953.
- 21) T. Tanaka, T. Sato and T. Ishiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 129.
- 22) T. Ishiyama and T. Tanaka: *Anal. Sci.*, **14** (1998), 677.
- 23) T. Ishiyama and T. Tanaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 515.
- 24) T. Ishiyama and T. Tanaka: *Anal. Chem.*, **68** (1996), 3789.
- 25) A. Mizuike: *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, (1983), 68.
- 26) T. Ishiyama and T. Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 923.
- 27) T. Ishiyama, T. Hirokado and T. Tanaka: *Bunseki Kagaku*, **46** (1997), 287.
- 28) T. Tanaka, M. Adachi, T. Ishiyama, M. Sato and A. Ono: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 255.
- 29) T. Tanaka, T. Ishiyama and A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **8** (1992), 281.
- 30) T. Ishiyama and T. Tanaka: *J. Trace Microprobe Tech.*, **16** (1998), 23.
- 31) S. Yang and S. Zhang: *Fenxi Shiyanshi*, **7** (1988) Dec., 11; *Chem. Abstr.*, **111** (1989), 224373x.
- 32) S. Yang, S. Fu and B. Ye: *Fenxi Shiyanshi*, **12** (1993) Jan., 94; *Chem. Abstr.*, **120** (1994), 94245e.
- 33) J. Lexa and K. Štulík: *Talanta*, **30** (1983), 845.
- 34) K. Štulík and K. Mařík: *Talanta*, **23** (1976), 131.
- 35) V. Meenakumari: *Analyst*, **120** (1995), 2849.
- 36) A. Economou and P.R. Fielden: *Talanta*, **46** (1998), 1137.
- 37) G. Zhang, S. Wang and H. Wang: *Yejin Fenxi*, **11** (1991) 6, 1; *Chem. Abstr.*, **117** (1992), 19484s.
- 38) S. Gozu, T. Ishiyama, T. Tanaka and M. Sato: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 613; *Tetsu-to-Hagané*, submitted.
- 39) S. Gottesfeld and M. Ariel: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **9** (1965), 112.
- 40) G. Koster and M. Ariel: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **33** (1971), 339.
- 41) M. Shang, Q. Chen, R. Wei and J. Zhou: *Huanjing Wuran Yu Fangzhi*, **14** (1992) 4, 31; *Chem. Abstr.*, **118** (1993), 182319w.
- 42) H. Hofbauerová, J. Labuda, M. Fišera and M. Vaničková: *Electroanalysis*, **7** (1995), 788; H. Hofbauerová, S. Henkel and J. Labuda: *Labor Praxis*, **18** (1994) Sep., 52.
- 43) Z. Wang and S. Wang: *Fenxi Huaxue*, **12** (1984), 796, 661; *Chem. Abstr.*, **102** (1985), 105244k.
- 44) Z. Yu and Z. Huang: *J. Beijing Univ. Iron Steel Technol.*, **10** (1988), 385; *Chem. Abstr.*, **110** (1989), 204748z.
- 45) V.F. Toropova, Yu.N. Polyakov and I.I. Mal'tseva: *Ind. Lab. (Transl. of Zavod. Lab.)*, **54** (1988), 1106.
- 46) V.F. Toropova, Yu.N. Polyakov and I.I. Mal'tseva: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **43** (1988), 1338.
- 47) V.F. Toropova, Yu.N. Polyakov, I.I. Mal'tseva and E. Yu. Mikryukova: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **45** (1990), 193.
- 48) L. Wang, X. Zhang and G. Cheng: *Anal. Lett.*, **23** (1990), 2233.
- 49) W. Wang and E. Wu: *Yejin Fenxi*, **7** (1987) 3, 10; *Chem. Abstr.*, **112** (1990), 228858c.
- 50) T. Tanaka, K. Tsuyuki, T. Ishiyama, G. Takimoto and A. Mizuike: *Anal. Sci.*, **9** (1993), 589.
- 51) S. Wang, Y. Zou and X. Zhang: *Yankuang Ceshi*, **5** (1986) 3, 183; *Chem. Abstr.*, **109** (1988), 47495z.
- 52) T. Tanaka, T. Ishiyama and K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **16** (2000), in press.
- 53) C.-L. Zhou, Y. Lu, X.-L. Li, C.-N. Luo, Z.-W. Zhang and J.-M. You: *Talanta*, **46** (1998), 1531.
- 54) T. Ishiyama and T. Tanaka: *Anal. Sci.*, **13** (1997), 153.
- 55) Kh.Z. Brainina, I.N. Nikulina and V.I. Kurbatova: *Ind. Lab. (Transl. of Zavod. Lab.)*, **39** (1973), 1028.
- 56) Z. Xia: *Huaxue Shijie*, **36** (1995) 1, 40; *Chem. Abstr.*, **123** (1995), 187268s.
- 57) N.V. Tobolkina, N.D. Fedorova and Kh.Z. Brainina: *Ind. Lab. (Transl. of Zavod. Lab.)*, **58** (1992), 399.
- 58) A.I. Kamenev, M.I. Lunev, E.I. Kostromina and P.K. Agasyan: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **36** (1981), 327.
- 59) G.N. Popkova and N.D. Fedorova: *Izobreteniya*, (1992) 25, 179; *Chem. Abstr.*, **119** (1993), 84964d.
- 60) N.A. Malakhova, G.N. Popkova, G. Wittmann, L.N. Kalnichevskaja and Kh.Z. Brainina: *Electroanalysis*, **8** (1996), 375.
- 61) V.F. Toropova, Yu.N. Polyakov and I.I. Maltseva; Proc. 11th All-Union Meeting on Polarography, Ust-Kamenogorsk, Nauka Moscow, (1987), 407.
- 62) JIS G 1213: 鉄及び鋼中のマンガン定量方法, 日本規格協会, 東京, (1981).
- 63) JIS G 1257: 鉄及び鋼-原子吸光分析方法, 日本規格協会, 東京, (1994).