

# 比重式相分離器を用いた溶媒再利用型溶媒抽出法による鉄鋼中のヒ素の定量

谷合 哲行\*・櫻川 昭雄\*<sup>2</sup>・鶴澤 惇\*・古山 英一\*

Determination of Arsenic in Steels by Automated Extraction with a Recycled Solvent and Gravity Phase Separation

Tetsuyuki TANAI, Akio SAKURAGAWA, Atsushi UZAWA and Hideichi FURUYAMA

**Synopsis** : An automated on-line solvent extraction system has been developed for the determination of arsenic in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS). It is based on the reaction of As(III) with iodide ion in the concentrated hydrochloric acid medium to produce  $AsI_3$ , which is extracted into benzene and back-extracted into water. Improved gravitational phase separator based on the previously proposed was developed for the recycling of organic solvent used in the automated on-line solvent extraction system. Using the proposed automated on-line solvent extraction system, arsenic contained in the acid decomposed steel sample solution was automatically extracted into the benzene phase and it was back-extracted into the water phase. Then, the back-extracted water phase was used for the determination of arsenic by ET-AAS. When the ET-AAS method was used for the determination of arsenic,  $800 \text{ mg dm}^{-3}$  of cobalt solution had to be used as the matrix modifier to remove an effect of coexisted substances such as iodide ion. In this method, a determination limit of As is  $0.2 \mu\text{g}$  in the  $0.1 \text{ g}$  of steel sample.

**Key words** : automated on-line solvent extraction system; solvent recycling; electrothermal atomic absorption spectrometry; arsenic; gravitational phase separator; steel.

## 1. 緒論

鉄鋼中のヒ素は鋼材の強靱性に対して非常に大きな影響を及ぼす微量成分であり、鉄鋼製品の高純度化に伴い、より高感度な分析方法が要求されている。一方、製造現場では熟練した分析技術を有した技術者が不足しており、特殊な技術を必要としない鉄鋼中のヒ素の自動分析法が期待されており、従来の湿式分析法をより高感度化、自動化する試みが行われてきた。

最近、我々はJIS G1225「鉄および鋼中のヒ素の定量方法(1992)」に基づくヨウ化ヒ素抽出法の自動化を試みた<sup>1)</sup>。自動分析法の開発に当たって最も重要なポイントは、鉄鋼試料中からヒ素を分離する操作であった。この方法では、抽出溶媒であるベンゼンと塩酸酸性の試料溶液が容易に分離することを利用し、二つの相をポンプで送液しながら混合抽出し、それをカラム状の分相器で比重によって分相するFig. 1(a)のような流れ系自動抽出装置を開発した。

この装置は比較的簡易で抽出逆抽出操作を同時に自動的に行え、使用するベンゼンのロスも少ないという利点があるものの、使用したベンゼンの再利用が難しいことや、装置の配管内の水によって試料が希釈されるため、試料の酸濃度を非常に高くしなくてはならないという欠点があった。

従来、非常に多くの自動溶媒抽出システムが開発されているが、その多くは膜分離型相分離器(membrane phase separator)を用いる溶媒抽出/FIAシステム<sup>2-7)</sup>であり、不均一な系には相分離膜が目詰まりし、破壊されるため、この方式を適用することができなかった。そこで、こうした系には有機溶媒と水溶液の比重差を利用した比重法<sup>8-11)</sup>が適用されている。しかし、不均一な試料の抽出を自動化できる装置についての報告や使用した有機溶媒を再利用するシステムについても報告されていなかった。先に我々が報告したシステム<sup>1)</sup>では、ガラスフィルターでろ過しながら試料溶液と抽出溶媒を混合分相できるため、沈殿物を含む試料溶液が直接導入できる利点がある。しかし、使用した有機溶媒については、まだリサイクルすることはできなかった。

そこで、本研究では前法では3つのカラム状相分離器を使用していたところを抽出相と逆抽出相の2つにして、抽出溶媒であるベンゼンを装置内で水洗することで、この抽出溶媒を再利用できるFig. 1(b)のような自動溶媒抽出システムの開発を行った。

平成15年4月21日受付 平成15年8月11日受理 (Received on Apr. 21, 2003; Accepted on Aug. 11, 2003)

\* 千葉工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-1-1 Shibazono Narashino 275-0023)

\* 2 日本大学理工学部 (College of Science and Technology, Nihon University)

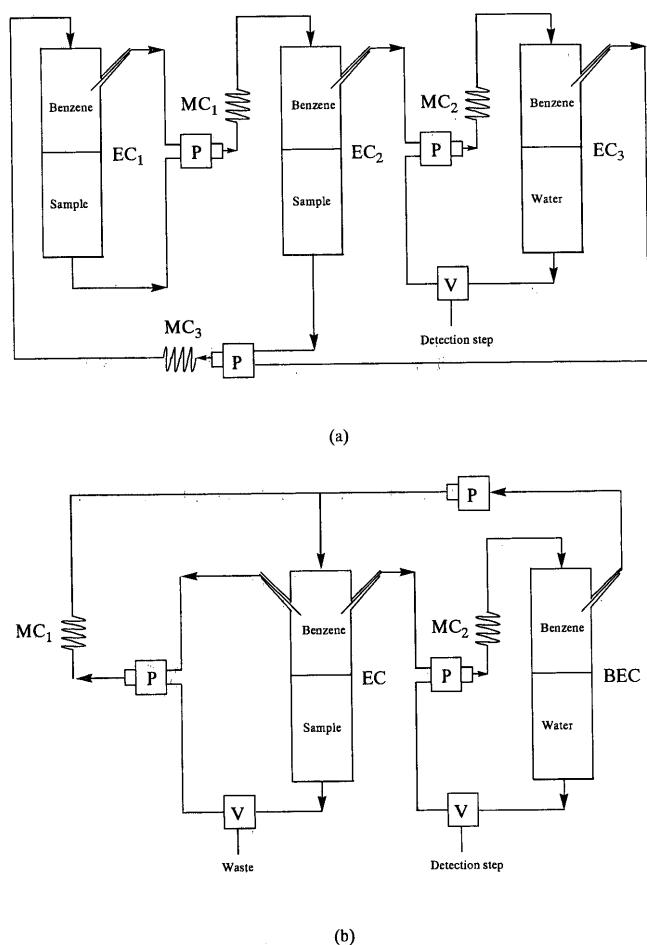


Fig. 1. Scheme of FIA system for extraction of As. Shown in (a), EC<sub>1</sub>, EC<sub>2</sub> and EC<sub>3</sub>; extraction column (i.d. 22 mm, length 75 mm, side graft i.d. 2.0 mm, length 20 mm); MC<sub>1</sub>, MC<sub>2</sub> and MC<sub>3</sub>, mixing coil (i.d. 0.5 mm, length 4000 mm); P, double plunger pump (3.0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> × 2); V, 3 ways valve. Shown in (b), EC; extraction column (i.d. 22 mm, length 75 mm, two side grafts i.d. 2.0 mm, length 20 mm); BEC; back extraction column [the same as EC<sub>1</sub>, EC<sub>2</sub>, EC<sub>3</sub> shown in (a)]; MC<sub>1</sub>, MC<sub>2</sub>, [the same shown in (a)]; P, V, [the same shown in (a)].

## 2. 実験

### 2.1 装置

オンライン溶媒抽出システムは、3台のダブルプランジャー型のミニケミカルポンプ（日本精密工業製 SP-D-4601, 2本のプランジャーをカムが同時に押し吐出するように調整した）、2本の抽出カラム、2本のミキシングコイルおよび2つの3方バルブより構成される。抽出槽として利用するカラムは内径22 mm、長さ75 mmのガラスカラムに外径2.0 mmのテフロンチューブが差し込めるような枝管を上部に2本取り付け付けたものを用いた。逆抽出槽として利用するカラムは抽出槽と同サイズのガラスカラムに同サイズの枝管を上部に1本取り付け付けたものを用いた。ポンプヘッドはベンゼンが通過する流路にはステンレス鋼製のものを、塩酸が通過する流路にはダイフロン製のものを

用いた。配管はすべてPTFEチューブを用い、ベンゼンを吐出するステンレス鋼の出口には背圧用に外径1.5 mm、内径0.5 mmのものを、他の部分には外径2.0 mm 内径1.0 mmのものを使用した。

原子吸光測定はセイコー電子工業社製SAS7500A型原子吸光装置に同社製フレームレスアトマイザーPS200Aを取り付けて行った。原子化部にはタングステン製中容量メタルボードV型（容量：25 μL）を用いた。光源には浜松ホトニクス社製ヒ素中空陰極ランプを用い、バックグラウンド補正にはD2ランプを使用した。

### 2.2 試薬

ヒ素標準溶液：和光純薬工業社製原子吸光用ヒ素標準溶液（1000 mg dm<sup>-3</sup>）を用い、これを11 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液で適宜希釈して使用した。

ヨウ化カリウム溶液（5 mol dm<sup>-3</sup>）：41.6 gのヨウ化カリウムを超純水で溶解し、50 cm<sup>3</sup>として実験当日に調製した。

塩酸：和光純薬工業社製有害金属測定用塩酸を超純水で希釈して調製した。

鉄溶液（Feとして50,000 mg dm<sup>-3</sup>）：マトリックス合わせ用の鉄溶液はFeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 24.20 gを100 cm<sup>3</sup>の6.86 mol dm<sup>-3</sup>塩酸に溶解して調製した。

コバルト標準溶液（800 mg dm<sup>-3</sup>）：マトリックスモディファイヤーとして使用したコバルト溶液は4.938 gの硝酸コバルト六水和物を100 cm<sup>3</sup>の0.1 mol dm<sup>-3</sup>硝酸で溶解して調製した。

ベンゼン：和光純薬工業社製のものを特別な処理はせず、そのまま使用した。

実験に使用した水はすべて Milli Q SP Reagent Water Systemにより調製した超純水である。

### 2.3 操作

#### 2.3.1 オンラインによるヨウ化物抽出操作

既報<sup>1)</sup>を参考に、ヒ素のヨウ化物生成—ベンゼン抽出法に基づくFig. 1(b)のようなFIAを作成した。

あらかじめ抽出槽に10 cm<sup>3</sup>、逆抽出槽に18 cm<sup>3</sup>のベンゼンを入れておく。6.86 mol dm<sup>-3</sup>塩酸を用いて調製した試料溶液5.0 cm<sup>3</sup>をビーカーに採り、ここに5 mol dm<sup>-3</sup>ヨウ化カリウム溶液1.5 cm<sup>3</sup>を加える。多量の沈殿が生成するが、そのまま抽出槽(EC)に移し入れる。次にビーカー内に残った沈殿を6.86 mol dm<sup>-3</sup>塩酸1.0 cm<sup>3</sup>で3回洗浄し、この溶液も抽出槽(EC)に加える。逆抽出槽(REC)に2.0 cm<sup>3</sup>の純水を逆抽出液として加え、装置を密閉する。ポンプを各流路3 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>の流速でFig. 1(b)の矢印の方向に15 min送液した後、3方バルブより逆抽出液のみを10 cm<sup>3</sup>メスフラスコに分取する。2.0 cm<sup>3</sup>の水を逆抽出槽に加え再度15 minポンプによって溶液を循環させる。このような操作を全部で4回行い、最終的に捕集液は純水で10 cm<sup>3</sup>定容とする。抽出槽に残った試料溶液はバルブより排出し、抽出槽には

Table 1. Analytical conditions of W furnace-AAS.

	Matrix modifier			Sample				
	Dry	Char	Cooling	injection	Dry	Char	Atomization	Cleaning
Temperature [°C]	150	1200	0	0	150	300	2700	2700
Ramp time [sec]	10	10	0	0	10	10	0	0
Hold time [sec]	20	10	30	15	40	30	2	1
Ar flow [l min <sup>-1</sup> ]	5	5	5	5	5	5	5	5
H <sub>2</sub> flow [l min <sup>-1</sup> ]	1	1	1	1	1	1	1	1
Option			Auto zero			Auto zero	Measure	

Wavelength	: 193.7 [nm]	Background correction	: D <sub>2</sub> lamp
Slit wide	: 1.0 nm	Injection volume	Matrix modifier (800 mg dm <sup>-3</sup> Co) : 10 mm <sup>3</sup>
Lamp current	: 10 mA	Sample solution	: 25 mm <sup>3</sup>

9 cm<sup>3</sup>, 逆抽出槽には2 cm<sup>3</sup>の水を加えて数分送液することで、ベンゼン相の水洗を行い、水相のみ廃棄する。このような洗浄操作を8回行い、水相に黄色いヨウ素の呈色がなくなつてから、次の試料を装置に導入する。

#### 2.3.2 タングステン炉原子吸光法によるヒ素の定量

逆抽出液中にはヒ素のほか多量のヨウ化物イオンおよび塩化物イオンが含まれており、通常の原子吸光の測定条件では吸光度の測定が困難であった。そこで、参考文献12および13からマトリックスモディファイヤーとしてコバルトを使用しTable 1に示した原子化条件で測定を行った。最初にマトリックスモディファイヤーである800 mg dm<sup>-3</sup>のコバルト溶液10 mm<sup>3</sup>をタングステン炉に注入し、乾燥灰化後、加熱を停止して25 mm<sup>3</sup>の試料溶液を注入する。ふたたび、乾燥灰化原子化を行い、ピーク高さよりヒ素の定量を行う。

#### 2.3.3 鉄鋼試料中のヒ素の定量操作

任意の量の鉄鋼試料を精秤した後、JIS G 1225に従って硝酸-塩酸の混酸で溶解し過塩素酸で白煙処理を行った後、6.86 mol dm<sup>-3</sup>塩酸で溶解する。この溶液を試料溶液として2.3.1オンラインによるヨウ化物抽出操作によって抽出-逆抽出処理を行い、得られた逆抽出液を2.3.2タングステン炉原子吸光法によるヒ素の定量操作に基づいて測定した。定量値は標準添加法を用いて求めたが、この際、すべての測定値から鉄およびヒ素を加えずに抽出操作を行って得られた操作ブランク値を引いてブランク補正を行った。

## 3. 結果, 考察

### 3.1 ヒ素の抽出-逆抽出オンラインシステムの開発

既報<sup>1)</sup>のシステムは、パッチ法でのかき混ぜにあたる部分をポンプの流速と流路内のミキシングコイルで行うものであり、JIS G 1225に基づいて調整された試料溶液を装置に導入し、30分ポンプを駆動することで、自動的に抽出と逆抽出を同時に行うものであった。有機溶媒の揮散、器具からの汚染も最小限に抑えられる利点があるものの、試料槽が2つあり、抽出平衡が達成されるのに時間がかかる欠点があった。また試料間の汚染を避けるため、3つのカラムをすべて水洗してから次の試料を導入していたため、チューブ内に残る洗浄水によって試料の酸性が低下し、高い酸性の試料溶液を調製しなくてはならなかった。そこで、今回は抽出カラムに2本の枝管をつけることで抽出槽を1つにし、抽出平衡までの時間の短縮を試みると同時に、試料溶液および逆抽出液だけを交換することで装置内に残る洗浄水を減らし、有機溶媒相を繰り返し利用できる溶媒リサイクル型の溶媒抽出システムを作成した。

装置条件であるミキシングコイルの内径や長さについては既報<sup>1)</sup>と同じ、外径1.5 mm、内径0.5 mm、長さ400 cmのものを使用することにした。

#### 3.1.1 抽出時の塩酸濃度

まず、試料溶液の溶媒および試料の分解に使用した容器に残る残液の回収に使用する塩酸の濃度について検討した結果を、Fig. 2に示した。抽出槽内の濃度で5-6 mol dm<sup>-3</sup>で最も高いピーク高さが得られている。加えるヨウ化カリウム溶液の体積を考慮し、試料溶液および洗浄液中の塩酸濃度は6.86 mol dm<sup>-3</sup>とした。既報<sup>1)</sup>と比べるとかなり塩酸

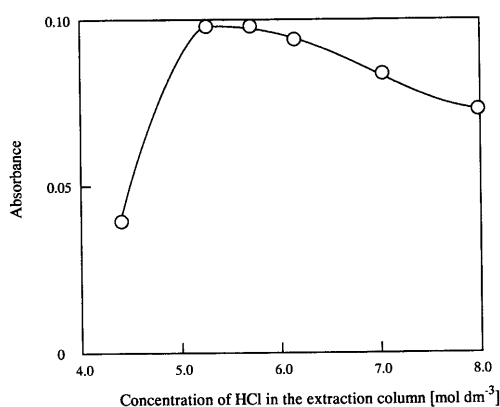


Fig. 2. Effect of concentration of HCl in extraction column on absorbance. As: 1.0  $\mu\text{g}$ , KI: 7.5 mmol.

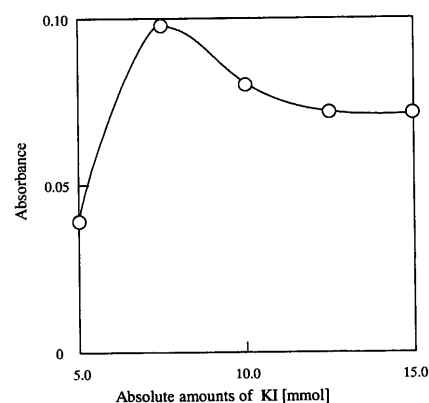


Fig. 3. Effect of absolute amounts of KI on absorbance. As: 1.0  $\mu\text{g}$ .

濃度が薄くなっている。3カラムの場合、カラム全体を水洗していたため、チューブに残った洗浄水によって試料が薄められてしまうため、最初の溶液の塩酸濃度を濃くしておく必要があった。しかし、今回は水相のみの交換で洗浄を行うことから、試料の希釈がほとんど起こらない。従って、試料溶液の酸性濃度を薄くしておくことができた。

### 3・1・2 塩化チタン(III) 溶液

JIS G1225 「鉄および鋼中のヒ素の定量方法 (1992)」に基づくヨウ化ヒ素抽出法においては主成分元素である鉄などの還元塩に塩化チタン(III) 溶液を添加している。しかし、我々は既報<sup>1)</sup>において、この塩化チタン(III) 溶液がバッチ法での分析においては、試料相とベンゼン相の分相に大きな影響を及ぼすものの、比重式相分離器による分相および分析に対しては影響しないことを明らかにした。そこで、本研究でも塩化チタン(III) 溶液は使用せずに実験を行うこととした。

### 3・1・3 抽出時のヨウ化カリウム濃度

既報<sup>1)</sup>のシステムと同様、本システムでもヒ素のヨウ化物を生成させるために添加するヨウ化カリウムの量がヒ素の抽出率に対して大きな影響を及ぼした。5 mol dm<sup>-3</sup>ヨウ化カリウム溶液を用いて実験を行い、得られた結果をFig. 3に示した。鉄を含まない場合でも、添加したヨウ化カリウムの絶対量で1.0 mmol以下では、抽出液原子吸光測定時のピーク高さが低下した。そこで、添加するヨウ化カリウム絶対量は7.5 mmol (5 mol dm<sup>-3</sup>溶液1.5 cm<sup>3</sup>)と定めた。

### 3・1・4 抽出-逆抽出時間および回数

既報<sup>1)</sup>においては3つの抽出カラムを使用し、10 cm<sup>3</sup>の逆抽出液を装置に導入し30分の抽出-逆抽出を1回行い、そのまま分取して原子吸光測定を行っていたが、この方法では装置の配管内に残る溶液があり、回収率を低下させていた。そこで、逆抽出液だけを数回、メスフラスコに回収し、定容とすることで、ヒ素の回収率を向上させる。

まず抽出-逆抽出回数について検討した結果をFig. 4に示した。4回以上の抽出-逆抽出操作で回収液のヒ素の吸光度が一定となったことから、試料中のヒ素の大部分が回

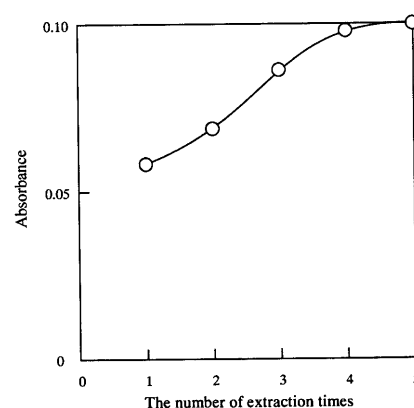


Fig. 4. Effect of number of extraction times on absorbance. As: 1.0  $\mu\text{g}$ , KI: 7.5 mmol. Each extraction time: 15 min.

収されたと考えられる。これより抽出-逆抽出回数は4回とした。

抽出時間であるが、10 min以上で、ほぼ一定量のヒ素が回収されていたことから、1回の抽出時間を15 minとした。従って、一試料は4回の抽出-逆抽出を行うため、全抽出-逆抽出時間は60分であった。

### 3・1・5 逆抽出液量

濃縮のことも考慮して1回の抽出-逆抽出操作で使用する逆抽出液量について検討を行った。純水2.0 cm<sup>3</sup>以上では逆抽出による回収溶液中のヒ素のピーク高さがほぼ一定となったことから、1回に使用する逆抽出液量は2.0 cm<sup>3</sup>とした。これを4回繰り返し行い、これら逆抽出液を10 cm<sup>3</sup>のメスフラスコ中に捕集し、純水で10 cm<sup>3</sup>定容とする。

### 3・1・6 抽出溶媒の再利用

本法の最も重要な検討課題は、使用している有害なベンゼンの再利用にあった。一般的な溶媒抽出では使用した抽出溶媒は試料間の汚染を防ぐため廃棄される。しかし、本システムにおいては分析対象であるヒ素を水で逆抽出しており、試料溶液相および逆抽出液相だけを純水で置換しポンプで送液することで抽出-逆抽出カラムおよび抽出溶媒であるベンゼン相の洗浄が十分可能であると考えた。そこ

でベンゼンの再利用が可能かどうかを検討するため、ベンゼンを装置内で水で洗浄することとし、その洗浄回数効果について検討した。抽出槽は試料溶液とほぼ同量の9 cm<sup>3</sup>の純水を、逆抽出槽には逆抽出液と同量の3 cm<sup>3</sup>の純水を加え、数分間ポンプで送液し、回収した洗浄液を原子吸光法で測定したところ、鉄を含まない場合で4回、0.05 gの鉄を含む場合で6回以上の洗浄で洗浄液中にAsが観測されなくなり、十分な洗浄が行えることが明らかとなった。そこで定量操作では8回の洗浄を行ってから次の試料を測定することとした。この操作により前の試料の影響を受けることなく溶媒であるベンゼンだけを装置内に残して繰り返し利用できるようになり、有機溶媒を再利用できる自動抽出システムを作成することができた。

### 3.2 原子吸光法によるヒ素の定量

ヒ素の原子吸光法による分析は水素化物発生型フレームレス原子吸光法<sup>14-21)</sup>が一般的である。しかし、この方法では安定した定量値を得るためには100 mL程度の試料量が必要になる。このため、抽出試料量が少ない本法では抽出後、再度、希釈する操作が必要になる。そこで、既報<sup>1)</sup>をもとにタングステン炉フレームレス原子吸光法を用いて、Table 1に示した測定条件で逆抽出液中のヒ素の定量を試みた。

本オンラインシステムを用いて前処理を行った溶液について、タングステン炉原子吸光法でヒ素の検量線を作成し、Fig. 5に示した。抽出-逆抽出操作を行っていることから、試料中に含まれるヒ素の絶対量として表示した。0.2から3.0  $\mu\text{g}$ の範囲で良好な直線関係が得られた。また、同図には擬似試料として、0.05 g相当の鉄を含む塩化鉄溶液を用いて実際の鉄鋼試料とマトリックス合わせをして作成した検量線も併記した。鉄の存在によってヒ素の回収率が10%ほど低下していることが分かるが、直線関係は良好で、ヒ素絶対量1.0  $\mu\text{g}$ における相対標準偏差は5% ( $n=5$ )

以下であった。S/N比3より求めた検出下限はヒ素として0.2  $\mu\text{g}$ である。鉄試料としては0.1 gまでは分析に使用できることから、試料中での検出下限は2  $\mu\text{g}$  As/g Feとなる。

### 3.3 実試料の測定

実試料としては日本鉄鋼連盟発行の鉄鋼認証標準物質である低合金鋼 JSS 168-7, JSS 169-7, JSS 171-7および鋳物用鉄鋼 JSS 111-12を使用した。得られた結果をTable 2に示す。測定値は、いずれも保障値とよく一致している。

## 4. まとめ

本研究により、ヨウ化ヒ素抽出法が流れ系で自動化でき、個人差なく再現性のよい鉄鋼中のヒ素の定量が可能となった。また本システムは抽出-逆抽出を密閉したカラム内で

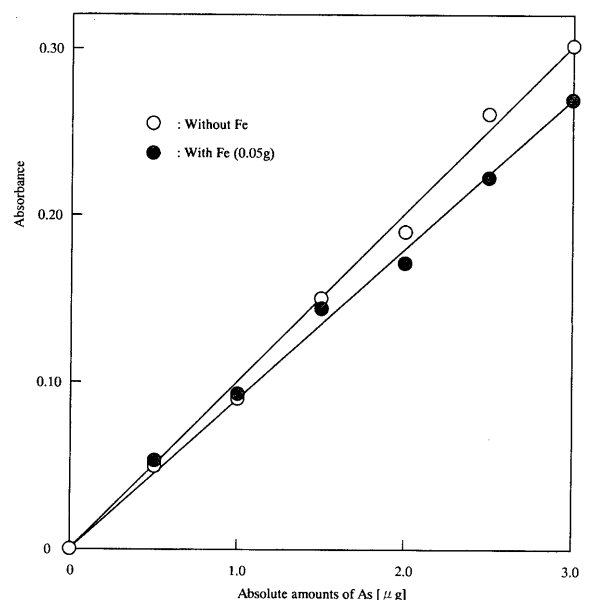


Fig. 5. Calibration curve of As. Matrix modifier: 10 mm<sup>3</sup> of 800 mg dm<sup>-3</sup> Co solution, Sample solution : 25 mm<sup>3</sup>.

Table 2. Determination of As in low alloy steel.

Sample		Certified value		Present work
		[%]		[%]
JSS 111-12	Pig iron	(0.0017)	(0.00205 > Non-CV > 0.00125)	0.0013
JSS 168-7	Low alloy steel	0.012	(0.013 > CV > 0.010)	0.0107
JSS 169-7	Low alloy steel	0.0050	(0.00575 > CV > 0.00430)	0.0044
JSS 171-7	Low alloy steel	0.046	(0.047 > CV > 0.044)	0.0450

CV : Certified value  
Non-CV : Non-Certified value

行うことで、使用する有機溶媒の揮散が非常に少なく、しかも水相だけを置き換えることで有機溶媒だけを洗浄して再利用することで、有機溶媒廃液が出ない非常にクリーンな自動溶媒抽出法となっている。本法のように逆抽出系まで一つの系内で同時に行うシステムにおいては系内の水相の代わりに洗浄液を入れ、系内を繰り返し洗浄することで有機溶媒の再利用が可能であることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) A.Sakuragawa, T.Taniai and A.Uzawa: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 927.
- 2) S.Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **5** (1988), 71.
- 3) T.Mise: *J. Flow Injection Anal.*, **5** (1988), 87.
- 4) L.G.Danielsson and Z.Huazhang: *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **7** (1989), 937.
- 5) T.Sakai, Y.S.Chung, N.Ohno and S.Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993), 127.
- 6) T.Sakai and N.Ohno: *J. Flow Injection Anal.*, **10** (1993), 2.
- 7) J.Wang and E.H.Hansen: *Anal. Lett.*, **33** (2000), 2747.
- 8) H.Bergamin F, J.X.Medeiros, B.F.Reis and E.A.G.Zagatto: *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978), 9.
- 9) B.Karlberg, P.Johansson and S.Thelander: *Anal. Chim. Acta.*, **104** (1979), 21.
- 10) A.A.Ensafi and B.Rezaei: *Anal. Lett.*, **31** (1998), 167.
- 11) S.C.Nielsen, S.Sturup, H.Splid and E.H.Hansen: *Talanta*, **49** (1999), 1027.
- 12) T.Narukawa, W.Yoshimura and A.Uzawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999), 701.
- 13) T.Narukawa, A.Uzawa, W.Yoshimura and T.Okutani: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 781.
- 14) A.R.K.Dapaah and A.Ayame: *Anal. Chim. Acta*, **360** (1998), 43.
- 15) M.B.O.Giacomelli, J.B.B. da Silva and A.J.Curtius: *Mikrochim. Acta*, **132** (1999), 25.
- 16) G.I.Malofeeva, E.M.Sedykh, L.S.Rozhkova and L.N.Bannykh: *J. Anal. Chem.*, **54** (1999), 147.
- 17) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.
- 18) A.Y.Malyshev, V.G.Pimenov, E.A.Zaitseva and A.D.Bulanov: *J. Anal. Chem.*, **55** (2000), 1170.
- 19) S.Latva, M.Hurtta, S.Periäniemi and M.Ahlgrén: *Anal. Chim. Acta*, **418** (2000), 11.
- 20) J.Shiofane, R.G.McLaren, N.Chanmekha and A.Samphao: *J. Environ. Qual.*, **30** (2001), 1940.
- 21) J.Y.Cabon and N.Cabon: *Anal. Chim. Acta*, **418** (2000), 19.