

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィンを プレカラム誘導体化試薬とする逆相分配高速液体 クロマトグラフィーによる鉄鋼中の微量亜鉛の定量

上原 伸夫*・野本 一朋*・清水 得夫*

Determination of Zinc in Iron and Steel by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine as a Precolumn Derivatizing Agent

Nobuo UEHARA, Kazutomo NOMOTO and Tokuo SHIMIZU

Synopsis : A novel method for the determination of trace amounts of zinc in iron and steel has been demonstrated by a reversed-phase HPLC using $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine as a derivatizing reagent. Certified reference materials of iron and steel were used to prepare digested samples by decomposition followed by 4-methyl-2-pentanone extraction and sulfuric acid fuming. The digested sample solutions were derivatized with Cd(II)- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine solution in ammonium buffer (pH 9.0) solution, using 5-sulfosalicylate as a masking reagent. Aqueous-acetonitrile (45 : 55 w/w) containing $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ of lactate buffer (pH 4.15) was used as an eluent and was monitored at 422 nm.

A linear calibration was observed in the concentration range from $1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ to $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. The detection limit (3σ) of Zn(II) was $1.3 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$, which corresponded to 0.32 ppm in iron and steel samples. The recoveries of zinc added to the digested solution of iron and steel were with in 97 to 107%. The good recovery and high sensitivity indicate that the proposed system is of great promise for the determination of zinc present in iron and steel.

Key words: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine; zinc; HPLC; iron and steel.

1. 緒言

鉄および鋼中に含まれ精錬工程でも除去できない元素はトランプエレメントと呼ばれ、主にスクラップ溶解に伴い鉄および鋼中に混入し、品質低下の原因になる。鉄および鋼中に含まれるトランプエレメントの中でも、ヒ素、ビスマス、鉛、アンチモン、スズおよび亜鉛は黒鉛炉原子吸光法(GAS-AAS)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)あるいは誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などの汎用的な機器分析法では高感度に分析することができない元素であり、鋼中の含有量としてppmからサブppmレベルを精確に定量できる方法の開発が求められている。

鋼中にppmからサブppmレベルで含まれる元素を定量できる方法の一つに、グロー放電発光分析法(GD-MS)がある。GD-MSは高感度性の他に、迅速性、非破壊性といった特長を併せ持っており、製鋼工程の管理分析において最も有力な手法といわれている^{1,2)}。しかし、GD-MSでは、分析対象元素のシグナル強度と含有量との関係は常に標準試料との比較においてなされる。このため、GD-MSにより正確な分析値を得るためには、正しい認証値が与え

られている標準試料を用意する必要がある。

標準試料を正確に認証するためには、原理の異なる分析法によるクロスチェックやラウンドロビンテストが不可欠である。標準試料中の微量元素の含有量を測定する場合、一般的には溶液化した分解試料が用いられる。

前述したように、現在鉄鋼分解試料の分析には、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)が汎用されている^{3,4)}。これに対して、吸光光度法は共存マトリックス成分の除去やマスキングに煩雑な操作を要すること、感度が乏しいことなどから、現状では鉄鋼中に含まれる微量から超微量の成分分析にはほとんど使用されていない。しかし、吸光光度法は古くからJIS⁵⁾など鉄鋼分析の公定法に採用されている信頼性の高い鉄鋼分析法の一つであり、上述の問題が克服できれば、微量成分の分析法への利用が期待できる。

吸光検出高速液体クロマトグラフィーは分離カラムを有する流れ分析法であり、吸光光度法の発展した分析方法とみなすことができる⁶⁾。この方法では、分離カラムにより共存マトリックスを分析対象物から分離できるので、煩雑な前処理が不要である。これに加えて、吸光度0.00001を

検出できる高感度検出器が市販されるようになり、高感度検出器を用いることで吸光検出においても微量分析が可能になってきた。

著者らは、これまで吸光検出高速液体クロマトグラフィーにより、鉄鋼中のコバルト⁷⁾、ホウ素^{8,9)}の高感度定量法を開発してきた。ここではトランプエレメントのうち亜鉛に着目し、吸光検出高速液体クロマトグラフィーによる鉄鋼分析法のための誘導体化試薬について検討し、鉄鋼認証標準試料の分析に適用した結果について報告する。

2. 実験

2.1 試薬および分析試料

$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィン(TCPP)は東京化成製を用い、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ となるように水酸化ナトリウム溶液($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)に溶解して、冷暗所に保存した。亜鉛(II)の誘導体化にはTCPPをカドミウム(II)錯体として用いた。Cd(II)-TCPP溶液はカドミウム(II)とTCPPがモル比で1:1となるように両者を混合し、その濃度を $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ に調節し、pHを水酸化ナトリウムで9~10とした。

亜鉛(II)標準溶液($1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)はキレート滴定で標定した $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 亜鉛(II)標準原液(関東化学製)を水で希釈して調製した。メタノールは特級メタノール(関東化学製)を蒸留したものを使用した。水は蒸留後脱イオンしたものをMilli-Q超純水製造装置(Millipore製)で精製して使用した。鉄および銅試料の分解に用いた塩酸、硝酸および硫酸は電子工業用(関東化学製)を使用した。

その他の試薬は特級あるいは分析試薬級を使用した。

鉄および銅の標準試料には、日本鉄鋼連盟の鉄鋼認証標準物質のうち化学分析用高純度鉄シリーズ(JSS 001-4, JSS 003-4)および化学分析用微量元素シリーズ(168-7, 172-7)を使用した。これらの鉄鋼標準物質に含まれる代表的な元素の含有量をTable 1に示す。

2.2 装置

HPLCシステムは、日立製 L-6000 型ポンプ、Rheodyne 製 7125 型サンプルインジェクター (0.1 cm³ サンプルループ付き)、島津製 L-4200H 型 UV-VIS 検出器、および日立製 D-2500 型インテグレーターから構成した。HPLC カラムに

はCosmosil 5C18 (250 mm×4.6 mm I.D., ナカライテスク製、粒径 5 μm) を使用した。検出波長は 422 nm、溶離液の流速は 0.6 cm³ min⁻¹ とした。

溶離液には 0.070 mol kg⁻¹ 乳酸緩衝液 (pH 4.15) を含む水:アセトニトリルの混合溶液 (45:55 w/w) を使用した。

2.3 試料の分解方法

鉄あるいは銅標準試料の分解は以下の手順で行った。標準試料 0.500 g をビーカーにとり、塩酸と硝酸の混酸(1+1) 6.0 cm³ を加えて加熱溶解する。溶解液を 9.5 mol dm⁻³ 塩酸 4.0 cm³ を用いて分液ロートに洗いこむ。4-メチル-2-ペンタノン(MIBK) 10.0 cm³ を用いる抽出操作を 3 回繰り返す。水層をビーカーに移し、硫酸 50 mm³ を加え、白煙処理を行った後、蒸発乾固させる。残渣を塩酸 2.0 cm³ と硝酸 2.0 cm³ で完全に溶解した後、全量を水で 25 cm³ とした。

2.4 試料溶液の調製方法および測定手順

鉄鋼分解液あるいは亜鉛標準溶液 1.00 cm³ を 25 cm³ メスフラスコにとり、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ スルホサリチル酸 1.0 cm³、 0.1 mol dm^{-3} 塩化アンモニウム緩衝液(pH 9.0) 1.0 cm³、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Cd-TCPP 溶液 5 cm³ を順次加え、15 分間放置した後、定容とした。このうちの 0.10 cm³ を HPLC に注入した。

3. 結果と考察

3.1 プレカラム誘導体化高速液体クロマトグラフィー

プレカラム誘導体化高速液体クロマトグラフィーによる分析方法の概要を Fig. 1 に示す。この方法では、あらかじめ測定対象金属イオンをキレート試薬により金属錯体に誘導体化し、HPLC に注入する。HPLC カラムにより分離された錯体の吸光度を測定することにより、金属イオンの濃度が定量されるので、吸光光度法の一つとみなすことができる。

プレカラム誘導体化高速液体クロマトグラフィーは、誘導体化に用いるキレート試薬を溶離液に加える方法と加えない方法に大別される。溶離液にキレート試薬を添加する場合には、カラム内における金属錯体の解離を抑えることができるので、多元素の同時定量に向いている。その反面、キレート試薬に起因するバックグラウンドの増加があるため、HPLC 本来の高感度性が損なわれる。これに対して、溶離液にキレート試薬を添加しない方法では¹⁰⁾、キレート

Table 1. Constitution of certified reference materials of iron analyzed.

(m/m %)	As	B	C	Co	Cu	Mn	Pb	Sn	Zn
JSS 001-4	(<0.00003)	0.00002	(0.00025)	0.0029	<0.00005 ^{b)}	(<0.000003)	0.00002	(<0.00004)	0.00068
JSS 003-4	—	(0.00002)	0.0006	0.00003	0.0018	0.0032	—	—	—
JSS 168-7	0.012	—	0.053	—	—	0.43	—	0.0065	—
JSS 172-7	—	0.0010	0.051	0.052	—	0.43	—	—	—

Numbers in parenthesis are not certified.

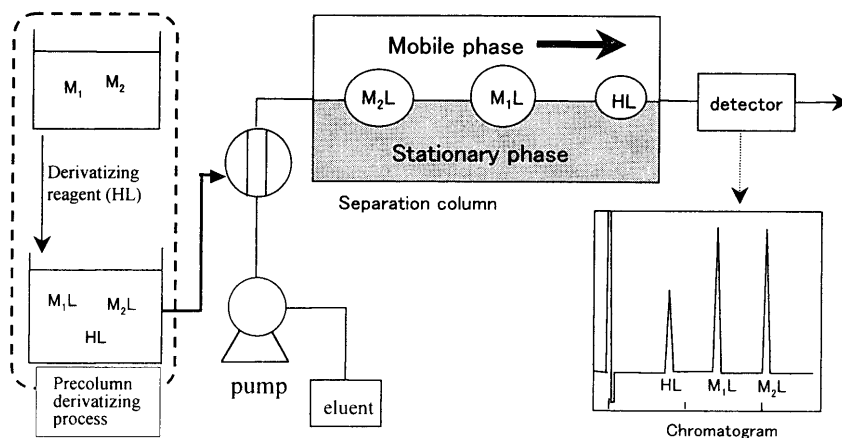


Fig. 1. Precolumn derivatization HPLC system.

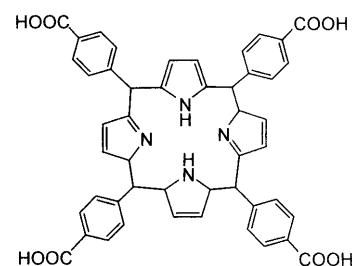
試薬の吸収によるベースラインのバックグラウンドがなく、検出器本来の性能を発揮できる。また、錯形成に際して配位子の色変わりという条件は必ずしも必要ではなくなる。この場合、分離カラムにおいて錯体とキレート試薬が分離されることにより、解離活性な錯体はカラム内で解離してしまい検出されなくなる。この特徴は、カラム内での分解反応による新たな選択性の発現とみなすことができる。しかし、この特徴は解離しやすい錯体を検出しにくい、という短所にもなりうる。

亜鉛(II)の錯体は多くの場合、解離活性であることから、キレート試薬を含まない溶離液を用いるプレカラム誘導体 HPLC では検出しにくい。これまで、プレカラム誘導体 HPLC で亜鉛を検出した報告は四座のヒドラゾン¹¹⁾、ホルマザン¹²⁾、ポルフィリン^{13,14)}に限られる。これらの亜鉛(II)錯体は、複数のキレート環による安定化効果のために、カラム内における解離方向の推進力を受けても完全には解離せず、検出される。

3.2 誘導体化試薬と典型的なクロマトグラム

亜鉛(II)を高感度に検出できる HPLC 用の誘導体化試薬をスクリーニングした結果、鉄鋼試料への適用の可能性をもつものはポルフィリン化合物の一種である $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -テトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィン(TCPP)だけであった。TCPPを用いる亜鉛(II)の HPLC は五十嵐ら¹³⁾によって初めて報告された。

誘導体化試薬のスクリーニングにより、四座配位子のヒドラゾンであるジアセチルビス(4-フェニル-3-チオセミカルバゾン)(DBP)と五座配位子のヒドラゾン 2,6-ジアセチルピリジンビス(4-フェニル-3-チオセミカルバゾン)(DPP)を誘導体化試薬とした場合にも、亜鉛(II)に対して鋭いピークが検出されることを見出した。しかし、DBPではクロマトグラムに再現性がなく、亜鉛(II)のピーク以外にも帰属不明のピークが複数検出された。また、DPPでは亜鉛(II)のピークに再現性はあるものの、錯体の大部分はカラム内で解離してしまうため、高感度性が得られなかった。

Fig. 2. Chemical formula of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine (TCPP).

TCPPの構造式を Fig. 2 に、亜鉛(II)錯体の典型的なクロマトグラムを Fig. 3 にそれぞれ示す。TCPPによる亜鉛(II)イオンの錯形成は室温では遅く、完全な錯形成には沸騰水浴中でも2時間以上を要する。そこでここでは、反応促進のために、TCPPではなくカドミウム(II)-TCPP錯体を誘導体化に用いた。カドミウム(II)-TCPP錯体と亜鉛(II)イオンとの金属交換反応は室温でも速やかに起こり、この反応は15分程で平衡に達する。また、カドミウム(II)-TCPP錯体は HPLC カラム内では速やかに解離するため、クロマトグラム上には TCPP として検出される。

TCPPは亜鉛(II)の他にも、コバルト(II)、マンガン(II)および銅(II)に対してピークを与える。これらのピークは亜鉛(II)のピークから十分に分離されているので、共存しても妨害とはならない。また、亜鉛(II)のピークは TCPP 自身のピークよりも前に検出されるので、高感度定量の際 TCPP のピークが妨害することはない。

3.3 検量線・検出限界

ピーク高さに基づいて、 10^{-8} から 10^{-6} mol dm⁻³ の範囲において、検量線を作成したところ、直線性を示した。このときの感度は、亜鉛(II) 1.0×10^{-7} mol dm⁻³ あたり、 4.2×10^5 $\mu\text{V} \cdot \text{S}$ となった。使用した吸光検出器では $10 \mu\text{V} \cdot \text{S}$ のシグナルを検出できるので、計算上は 2.4×10^{-12} mol dm⁻³ の亜鉛(II)が検出可能になる。これを鉄鋼中の含有量に換算すると 0.20 ppt となる。この値は MIBK 抽出/ICP-AES法の定量下限である 0.1 ppm¹⁵⁾、GF-AAS法の検出限界

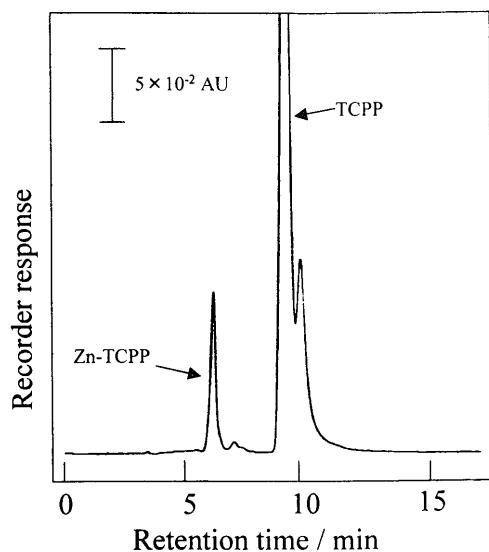


Fig. 3. Typical chromatogram of Zn(II)- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrakis(4-carboxyphenyl)porphine. Column: Cosmosil 5C18, 4.6 mm i.d. \times 250 mm; Eluent: Aqueous-acetonitrile (45:55 w/w) containing $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ of lactate buffer (pH 4.15); Detection wavelength: 422 nm; Flow rate: $0.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Sample solution: $[\text{Zn(II)}]=2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cd-TCPP}]=8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{5-sulfosalicylate}]=2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ and $[\text{ammonium buffer (pH 9.0)}]=4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

である 1 ppb⁸⁾, およびイオン交換分離/ICP-MS法の検出限界 54 ppt¹⁷⁾に比べはるかに低く、亜鉛の超微量分析が可能であることを示唆している。

しかし、実際には亜鉛は常在元素であるため、コンタミネーションによる汚染を受けやすく、その検出限界は検出感度ではなく、ブランクの変動によって規定されてしまう。この方法により作成した検量線において、ブランク値は亜鉛(II)の濃度に換算すると、 $5.7 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ に相当する。このブランク値の標準偏差の3倍(3 σ)と定義した検出限界は $3.9 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ となった。これを鉄鋼中の含有量に換算すると 0.32 ppmとなる。また、ブランク値の 10 σ と定義した定量下限は 1.0 ppmとなる。これらの値は、前述の MIBK 抽出/ICP-AES法とほぼ同等な値にとどまり、ppmレベルの亜鉛は定量できるものの、サブ ppmの亜鉛を定量するには必ずしも十分とは言えない。

3.4 コンタミネーションの制御

本法が本来有する高感度性を有効に使用するためには、コンタミネーションによるブランク値を低減させることが必要である。コンタミネーションの原因には、使用する試薬類に含まれる亜鉛およびステンレス配管、特にサンプルループからの亜鉛が考えられる。

まず、使用する試薬からの影響を検討した。Fig. 4に添加する TCPP 濃度を変化させたときの $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ の亜鉛(II)-TCPP 錯体のピーク高さおよびブランクとして検出される亜鉛(II)-TCPP 錯体のピーク高さを示す。いずれのプロットにおいても、検出されたカドミウム-TCPP 錯

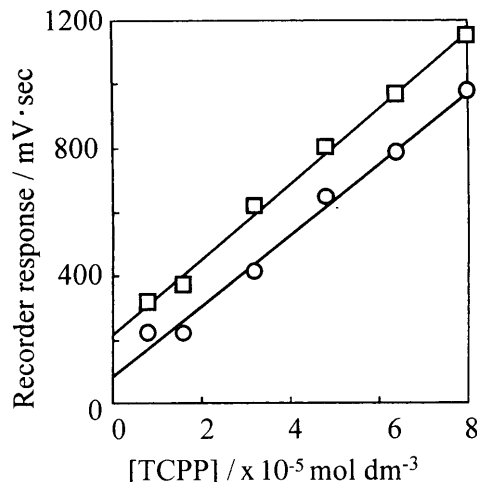


Fig. 4. Effect of TCPP concentration in sample solution for the peak height of Zn chelate. □: peak of $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ Zn; ○: Blank peak of Zn. HPLC conditions are the same as those in Fig. 3.

体のピーク高さは TCPP の濃度とともに、直線的に増加している。このことから、TCPP に含まれる亜鉛がコンタミネーションの主因の一つであると考えられる。

TCPP の精製方法について検討した結果、カラムクロマトグラフィーによる精製は困難であったが、塩酸を再結晶用の溶媒とすることで、TCPP に含まれる亜鉛(II)を若干(約 5%) 除去できることがわかった。このように、有効な精製方法が確立できなかったため、TCPP には市販品をそのまま使用することにした。実試料の分析には、コンタミネーションを最小に抑えるために、添加するカドミウム(II)-TCPP 錯体溶液を 0.50 cm^3 とした。このときの試料中の TCPP 濃度は $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ である。この濃度でも亜鉛(II)に対して十分なピークが得られた。

緩衝液に使用した塩化アンモニウムについては、高純度塩酸とアンモニアの使用およびジチゾンを用いる溶媒抽出による精製を行った。しかし、塩化アンモニウムにはほとんど亜鉛(II)は混入していなかったため、精製による効果は得られなかった。

Fig. 4 からわかるように、TCPP 濃度が $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下ではブランク値の値にはあまり違いが無いことから、この濃度領域では TCPP からではなく、配管等から混入する亜鉛が支配的な因子になるものと考えられる。配管からのコンタミネーションを抑制するためには、溶離液へのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の添加が有効である。しかし、本法の場合、添加した EDTA が亜鉛(II)-TCPP 錯体を解離させてしまうため、錯体のピークが検出されなくなった。このため、溶離液への EDTA は行わなかった。

現在では、ポリ(エーテルエーテルケトン) (PEEK) を使用した HPLC 装置が市販されており、これを使用することで装置からのコンタミネーションを回避できるものと考えられる。一例としてサンプルループの材質がブランクの変

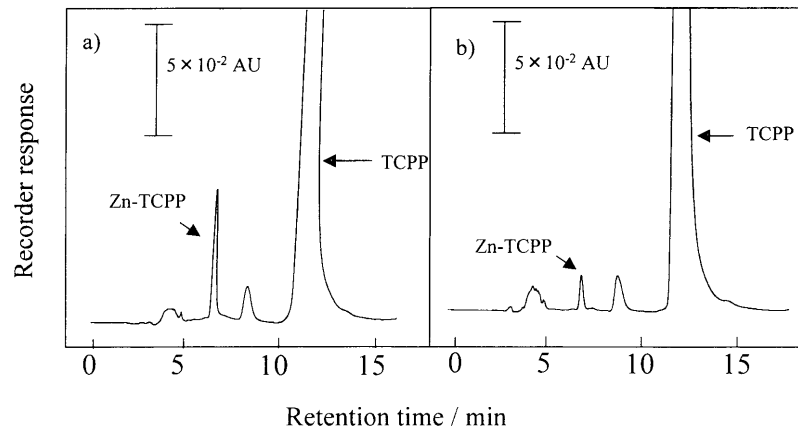


Fig. 5. Chromatogram obtained by analyzing certified reference material. a) JSS 001-4 is analyzed; b) blank sample. HPLC conditions are the same as those in Fig. 3.

動に与える影響について検討した結果を以下に述べる。ステンレス製の 0.1 cm^3 サンプルループを使用した場合、ブランクの変動は変動係数で26% ($n=8$)であったが、PEEK製のものを使用すると変動係数は16% ($n=7$)に低減した。コンタミネーションのさらなる制御については、現在検討中である。

3.5 共存元素の影響とマスキング剤

MIBK抽出で除去しきれなかった鉄(III)のマスキング剤について検討した。3回のMIBK抽出を行った後でも、鉄鋼分解液には、およそ $1\sim 3\times 10^{-5}\text{ dm}^{-3}$ の鉄(III)イオンが残存する。残存している鉄(III)イオンは、TCPPと水溶液中では錯形成しないので、直接亜鉛(II)の定量を妨害することはない。しかし、亜鉛(II)-TCPP錯体の誘導体化の際に、鉄(III)イオンは加水分解を起こすので、共沈により間接的に亜鉛(II)の定量を妨害する恐れがある。また、沈殿した鉄(III)の加水分解物はカラム劣化の原因となる。

MIBK抽出後に残存する鉄(III)イオンをマスキングするために、スルホサリチル酸を添加した。添加されたスルホサリチル酸は鉄(III)イオンと水溶性の錯体を形成する。このため、誘導体化操作を行っても鉄(III)イオンの加水分解による沈殿は生じなかった。本実験で使用した溶離条件では鉄(III)-スルホサリチル酸錯体は固定相には保持されず、クロマトグラム上にはピークを与えなかった。

鉄鋼分解液は複雑なマトリックスを含むので、共存元素を個別に検討しても、マトリックス全体による妨害を評価することは難しい。そこで、鉄鋼分解液に含まれる共存元素の影響を評価するために、鉄鋼分解液に亜鉛(II)標準溶液を添加して作成した標準添加曲線と、亜鉛(II)標準溶液から作成した検量線との傾きを比較した。Table 1に示した鉄鋼標準試料の場合には、検量線と標準添加曲線の傾きは一致した。このことから、これら鉄鋼標準試料に含まれる共存元素は亜鉛の定量を妨害しないものと考えられる。

3.6 実試料への適用

JSS 001-4を分解した試料を測定したときのクロマトグ

ラムおよびこのときのブランクのクロマトグラムをFig. 5a, bに示す。得られたクロマトグラムはFig. 3に示した亜鉛(II)-TCPP錯体の典型的なクロマトグラムに極めて類似している。亜鉛(II)に対して鋭いピークが得られ、このピークは分解液に含まれる共存物質の影響を受けなかった。また、亜鉛(II)ピークとTCPPのピークの間、共存物質に起因するピークが認められた。このピークを帰属することはできなかったが、このピークは亜鉛(II)の定量を妨害することにはなかった。以上のことから、本法は鉄鋼分解液中の亜鉛(II)の定量に十分適用可能であるものと考えられる。

Table 2に鉄鋼標準試料を分解した分解液を分析した結果と添加回収実験による結果を示す。本法の定量下限(ブランクの標準偏差の10倍)は1.0 ppmであるため、JSS 001-4については、ほぼ認証値に近い結果が得られた。その一方、JSS 003-4, JSS 168-7およびJSS 172-7にはサブppmの亜鉛しか含まれておらず、本法の定量下限以下であり含有量を測定することができなかった。しかし、添加回収実験ではいずれの試料においても満足できる回収率が得られた。

4. 結言

プレカラム誘導体高速液体クロマトグラフィーを鉄鋼中の微量亜鉛の定量に適用した。この方法はTCPPを誘導体化試薬とすることで、計算上はサブpptの亜鉛を定量できる感度を有することを明らかにした。実用上、この方法ではppmレベルの亜鉛が定量可能であり、添加回収実験でも十分な回収率が得られた。本法はブランク値の低減を図ることにより、鉄鋼中の超微量亜鉛を測定するための高感度分析法になりうるものと考えられる。

GD-MSによる亜鉛の測定データは、神奈川県産業技術総合研究所岩崎 廉氏のご好意により提供頂いた。ここに感謝の意を表す。

Table 2. Analytical results and recoveries of Zinc for certified reference materials of iron.

Materials	Analytical results* /ppm			Recovery test		
	GD-MD	this method	certified	Zn added / ppm	Zn found** / ppm	Recovery / %
JSS 001-4		6.1±0.6 (n=3)	6.8	6.5	6.3	97
JSS 003-4	0.19±0.02 (n=6)	N.D.	—	6.5	8.4	129
				163	166	107
				326	350	107
JSS 168-7	0.54±0.03 (n=6)	N.D.	—	163	159	97
				326	321	98
JSS172-7	0.31±0.02 (n=6)	N.D.	—	163	171	105
				326	346	106

* mean ± standard deviation (number of replicate)

** Zn contained in iron originally is not estimated.

文 献

- 1) Y.Ohashi and Y.Furunushi: *Bunseki*, (1984), 894.
- 2) 入門鉄鋼分析技術, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001).
- 3) K.Oguma, K.Kato, Y.Kurashima, T.Seki, A.Ono and Y.Ishibashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 35.
- 4) Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, 2nd ed., ed. by A.Montaser and D.W.Golightly, CVH, New York, (1992).
- 5) JIS G1212–JIS G1237.
- 6) T.Yotsuyanagi, H.Hoshino and S.Igarashi: *Bunseki*, (1990), 283.
- 7) Y.Yamaguchi, N.Uehara, I.Hiramatsu and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 267.
- 8) N.Uehara, K.Yamaguchi and T.Shimizu: *Anal. Sci.*, **17** (2001), 1421.
- 9) K.Uesawa, N.Uehara, K.Itou and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 867.
- 10) 季刊化学総説No. 9クロマトグラフィーの新展開, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, (1972), 73.
- 11) S.Hoshi, N.Takahashi, S.Inoue and M.Matsubara: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), 819.
- 12) H.Hoshino, K.Nakano and T.Yotsuyanagi: *J. Chromatogr.*, **515** (1990), 603.
- 13) S.Igarashi, A.Obara, H.Adachi and T.Yotsuyanagi: *Bunseki Kagaku*, **35** (1986), 829.
- 14) T.Okutani, M.Sasakura, A.Sakuragawa and N.Takai: *Bunseki Kagaku*, **43** (1994), 751.
- 15) K.Takada: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 84.
- 16) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 125.
- 17) K.Fujimoto and M.Shimura: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **6** (2001), 398.