

# ステンレス鋼中のクロムのフロー化学発光計測

武藤 健二\*・大野 賢一\*・林 金明\*<sup>2</sup>・山田 正昭\*

Flow Chemiluminescent Determination of Chromium in Stainless Steel

Kenji MUTO, Kenichi OHNO, Jin-Ming LIN and Masaaki YAMADA

**Synopsis :** A simple and rapid flow injection (FI) chemiluminescence (CL) method is described for the skill free-determination of chromium in stainless steel. The method is based on the measurement of light emitted from the CL system, Brilliant sulfoflavine (BSF)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NaOH-CH<sub>3</sub>CN. The CL is considered to be BSF-sensitized emission, which results from the energy transfer to BSF from singlet oxygen molecules produced through the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Cr<sup>3+</sup>. Interferences from Fe<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> are reduced by the addition of citrate. The analytical results for stainless steel samples by the proposed method agreed well with the certified values for chromium. The advantages of the proposed method are that Cr<sup>3+</sup> can be determined with a short analysis time (30 samples/h), good repeatability (ca. 1% R.S.D. in stainless steel analysis) and without any special pretreatment.

**Key words :** flow injection; chemiluminescence; chromium(III) determination; stainless steel samples.

## 1. 緒言

ステンレス鋼中のクロムの定量法は、JISの鉄および鋼中のクロム定量法に準じて、過マンガン酸カリウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法などの酸化還元滴定が用いられている<sup>1)</sup>。これらの方法では酸分解試料中のクロムを二クロム酸に酸化し、その後マンガンを分解する前処理操作が必要である。そのうえ、高精度な定量にはかなりの熟練が必要であり、分析操作のスキルフリー化、簡易迅速化が望まれている<sup>2)</sup>。

フローインジェクション分析法(FIA)は化学分析の迅速化、簡便化、高精度化、および自動化を推進する手段としてきわめて有力である<sup>3)</sup>。FIAでは通常、内径0.5~1.0mm程度のテフロン製細管の中を流れている試薬溶液に分析試料を注入し、細管内を流れている間に試薬と混合、反応し、下流に配した検出器で分析目的とする化学種またはその誘導体を検出、測定し定量する。化学発光(CL)反応を利用する化学計測法は一般に高感度である、検量線の直線領域が広い、迅速である、装置が簡便であるなどの利点を有しており、様々な分野で研究が展開されている<sup>4,5)</sup>。特にFIA法の検出手段にCL法を利用するFI-CL法は、両方の長所を併せ持った有力な高感度、高選択的なフロー化学計測法として注目されている<sup>6)</sup>。

三価クロムイオン(Cr<sup>3+</sup>)のCL定量には、ルミノールCL反応を利用した計測法が報告されている<sup>7-9)</sup>。この方法では通常遷移金属イオンに対する選択性は低いが、EDTAなどのマスク剤を使用してCr<sup>3+</sup>以外の遷移金属イオン

をマスクすることで選択的な検出が可能である。本研究ではまずルミノールCLを利用する方法で検討を行った。しかし、実試料の分析には酸分解後のステンレス鋼試料溶液を1000倍に希釈してFe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>の干渉を除き、定量性を発現させる必要が生じた<sup>10)</sup>。そこで、ルミノールCL反応の代わりに著者らが以前に見出したブリリアントスルホフラビン(BSF)増感CL反応<sup>11)</sup>を利用したところ、共存金属イオンの干渉が少なく、マスク剤の添加のみで定量性発現のための希釈操作も必要なくステンレス鋼中のクロム定量が可能となった<sup>12)</sup>。したがって本報ではステンレス鋼中のクロムの迅速、簡便なスキルフリー分析法として、BSF増感CL反応を利用したFI-CL法について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

試薬はすべて特級品をそのまま使い、水はすべてMillipore製純水製造装置Milli-XQからの脱イオン水を使用した。

過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)は30 vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (関東化学製)を測定ごとに所定の濃度に希釈して使用した。リン酸緩衝液は0.2 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>と0.2 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を所定の割合で混合した後、水で1/1定容とした。0.03 M クエン酸三ナトリウム/リン酸緩衝液混合溶液は、所定量のクエン酸三ナトリウム二水和物(ナカライテスク製)をリン酸緩衝液に溶解して調製した。1×10<sup>-3</sup> M BSF (4-アミノ-N-(p-トリル)ナフタルイミド-3-スルホン酸ナトリウム, Color Index-56205) 溶液

平成15年1月14日受付 平成15年3月31日受理 (Received on Jan. 14, 2003; Accepted on Mar. 31, 2003)

\* 東京都立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minamiohsawa Hachioji 192-0397)

\*2 中国科学院生态环境研究中心 (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences)

はBSF（東京化成製）を0.03 M水酸化ナトリウム(NaOH)/3 vol%アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)混合溶液に溶解して調製し、安定化のため一昼夜静置した後に使用した。

2・3の方法によって溶液化したステンレス鋼試料（18-8ステンレスに相当）溶液中の金属イオン濃度、および酸濃度に基づきモデル試料溶液を調製した。塩化クロム(III)六水和物 (CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ナカライテスク製), 塩化鉄(III)六水和物 (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ナカライテスク製), 塩化ニッケル(II)六水和物 (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 関東化学製) をそれぞれ0.025 M塩酸(HCl)に溶解して、それぞれ3.5×10<sup>-3</sup> M Cr<sup>3+</sup>, 1.2×10<sup>-2</sup> M Fe<sup>3+</sup>, 1.5×10<sup>-3</sup> M Ni<sup>2+</sup>とし、適宜所定の濃度のHClで希釈して調製した。実試料分析のためのクロム標準溶液はクロム(III)標準液（メルク製, 1.000 g, 4.2 vol% HCl）1アンプルを水で希釈して1000 mlとし、これを10倍に希釈して用いた(1.923×10<sup>-3</sup> M Cr<sup>3+</sup>)。

2.2 装置

本研究で構築したフローシステムを Fig. 1(a), 1(b)に示す。Fig. 1(a)は主にCr<sup>3+</sup>定量の条件検討を目的として構築したフローシステムであり、特に断りがない限り実験はこのフローシステムを用いて行った。一方Fig. 1(b)は実試料の分析に用いたフローシステムである。どちらのフローシステムもCL検出器として内容量70 μlの渦巻き型フローセル付きルミフロー-LF800（マイクロテック・ニチオン製）を、送液にはペリスタポンプ（アトー製, AC-2110）を使用した。流路および混合コイルには内径0.8 mmのテフロン管を用いた。試料溶液の注入(100 μl)には両フローシステム共に同じインジェクターを用いた。注入された試料溶液はマスキング剤のクエン酸三ナトリウム/リン酸緩衝液混合溶液と混合され、続いてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液と混合、最後にフローセル内においてBSF/NaOH/CH<sub>3</sub>CN混合溶液と混合される。フローセル内で生じたCLはCL検出器で検出され、ペンレコーダー（セコニック製, SS-250F）で記録される。CL応答としてピーク高さを測定した。

2.3 分析操作

ステンレス鋼（認証標準物質JSS650-5, JSS651-12）試料溶液は川崎製鉄（株）、および鋼管計測（株）で酸分解されたものを使用し、標準添加法によりCr<sup>3+</sup>を定量した。以下に酸分解法と標準添加試料溶液の調製法を示す。ステンレス鋼0.5 gをビーカーに取り王水20 mlを加えて時計皿で覆い加熱溶解した。放冷後時計皿を水で洗って取り除き、溶液をろ紙5Cでろ過し、ろ液と洗液はビーカーに入れ主液として保存した。不溶残渣はろ紙と共に白金のつぼに入れ、1000°Cで30分間加熱して灰化し、フッ化水素5 mlを添加してSiO<sub>2</sub>を除去した。ここに二硫酸カリウム2.0 gを加えて蓋をして加熱融解し、放冷後融成物を塩酸(1+4) 50 mlで穏やかに加熱溶解し、主液と合わせて250 ml/定容とした。標準添加試料溶液は、5つの100 mlメスフラスコに実試料溶液を10 mlずつ分取し、クロム標準液をそれぞれ

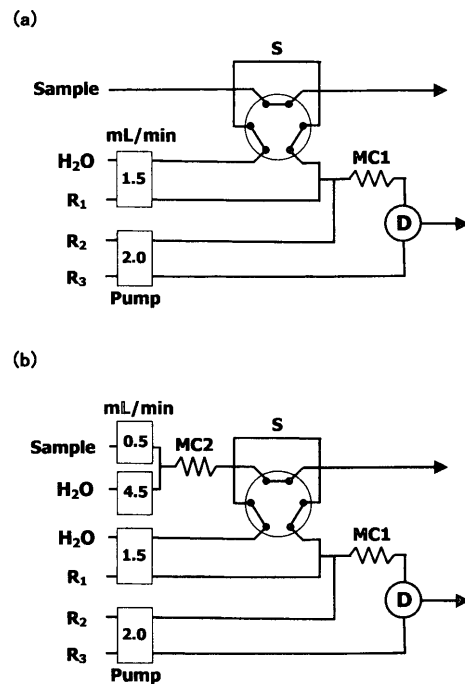


Fig. 1. Recommended FI-CL systems for the determination of Cr: (a) for optimization; (b) for real sample analysis.

Optimum operating conditions: R<sub>1</sub>, 0.03 M citrate/phosphate buffer (0.03 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0.07 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>); R<sub>2</sub>, 0.03 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; R<sub>3</sub>, 1×10<sup>-3</sup> M BSF/0.03 M NaOH/3% CH<sub>3</sub>CN; S, sample injection valve with a sample loop (100 μl); MC1, mixing coil (2 m); MC2, mixing coil (5 m); D, detector; flow rates of each solution were specified in the figure.

0, 10, 15, 20, 25 ml添加して調製した。

3. 結果および考察

3.1 Cr<sup>3+</sup>のフロー-CL応答に及ぼす酸の影響

著者らはBSF増感CL反応において、試料と試薬との混合順序を考慮し、最も強いCLが得られるフローシステムを既に構築している<sup>11)</sup>。しかし、Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>を含むモデル試料溶液を用いて、前報と同様のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BSF溶液の順序で試薬を混合するフローシステムで測定を行ったところ、変形した応答ピークが得られた。これは試料溶液中の酸、およびFe<sup>3+</sup>の影響と考えられるため、BSF溶液のNaOH濃度、および試薬の混合順序について検討したがピーク形状は改善されなかった。そこでまず試料溶液をリン酸緩衝液(pH 7.0)と混合した後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BSFと混合したところ、酸およびFe<sup>3+</sup>の影響が軽減され、CL応答強度は変わらないものの、良好な応答ピークが得られた。

3.2 Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>のマスキング

BSF増感CL反応はCr<sup>3+</sup>によるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解で開始すると考えられる。遷移金属イオンはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解作用があり、特にFe<sup>3+</sup>とNi<sup>2+</sup>はステンレス鋼の主成分でありCr<sup>3+</sup>定量の妨害となることが考えられる。そこで3種類のモデル試

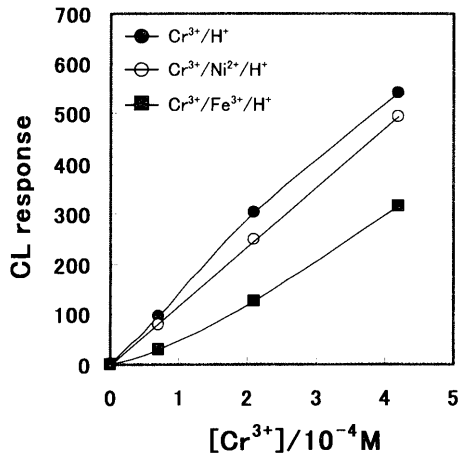


Fig. 2. Effect of coexisting ions on the calibration curves for  $\text{Cr}^{3+}$ .  
 $R_1$ , phosphate buffer (pH7.0);  $R_2$ , 0.05 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 $R_3$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M BSF/0.05 M NaOH/10%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  
 flow rate ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ): 1.0 for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $R_1$ , 1.5 for  
 $R_2$  and  $R_3$ .  
 Sample, ●  $\text{Cr}^{3+}/0.025$  M HCl; ○  $\text{Cr}^{3+}/3.0 \times 10^{-5}$   
 M  $\text{Ni}^{2+}/0.025$  M HCl; ■  $\text{Cr}^{3+}/2.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}/$   
 0.025 M HCl.

料溶液( $\text{Cr}^{3+}/\text{H}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{H}^+$ )について $\text{Cr}^{3+}$ の検量線を作成し(Fig. 2),  $\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Ni}^{2+}$ 共存時の影響を調べた。その結果 $\text{Cr}^{3+}$ に対して $\text{Fe}^{3+}$ および $\text{Ni}^{2+}$ が共存するとそのCL応答が抑制されることが確認された。特に $\text{Fe}^{3+}$ 共存時に抑制が大きく、著しい検量線の直線性の低下も認められた。

$\text{Fe}^{3+}$ の妨害を除去するために、錯化剤によるマスクングを検討した。3価の金属イオンの錯形成反応は比較的遅いことが知られている。特に $\text{Cr}^{3+}$ は錯形成速度が遅いため、 $\text{Cr}^{3+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ が共存する場合に $\text{Fe}^{3+}$ のみがマスクングされ、妨害の除去が期待できる。そこで、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム(HEEDTA)、トリエタノールアミン(TEA)、クエン酸三ナトリウムの4種類の錯化剤を用いてマスクングを試みた。HEEDTAはEDTAの類似化合物であり、EDTAに比べて3価の金属イオンとの錯形成能が高いのが特徴である<sup>13)</sup>。 $1 \times 10^{-2}$  M 錯化剤を用いて検量線を作成し、マスクング効果を比較した(Fig. 3)。EDTA, HEEDTA, クエン酸三ナトリウムを用いた場合に $\text{Fe}^{3+}$ によって抑制されていたCL応答の回復が確認された。特にクエン酸三ナトリウムを用いた場合には検量線の直線性が向上し、 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Ni}^{2+}$ の両方を含む試料溶液( $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}/\text{H}^+$ )においても検量線の直線性は良好であった。したがって、以後の検討では錯化剤としてクエン酸三ナトリウムを用いた。

### 3.3 FI-CLシステムの最適化

試薬濃度、緩衝液のpH、および流量のCL応答に及ぼす影響をモデル試料溶液( $7.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cr}^{3+}/2.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}/3.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Ni}^{2+}/0.025$  M  $\text{H}^+$ )を用いて調べた。検量線の直線性が得られ、かつ最大のCL応答(S/N)が得られる条

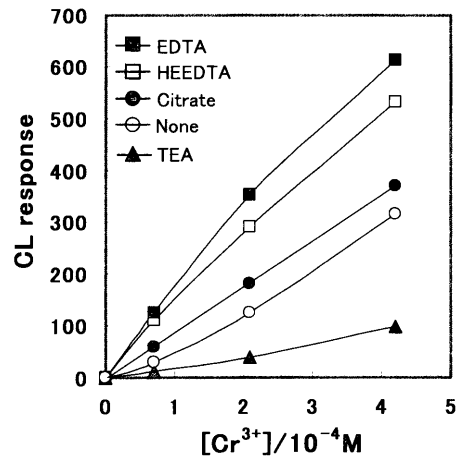


Fig. 3. Effect of masking on the calibration curves for  $\text{Cr}^{3+}$ .  
 $R_1$ ,  $1 \times 10^{-2}$  M masking reagent - phosphate buffer (pH7.0); Other conditions as in Fig. 2.  
 Sample,  $\text{Cr}^{3+}/2.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}/3.0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Ni}^{3+}/$   
 0.025 M HCl.

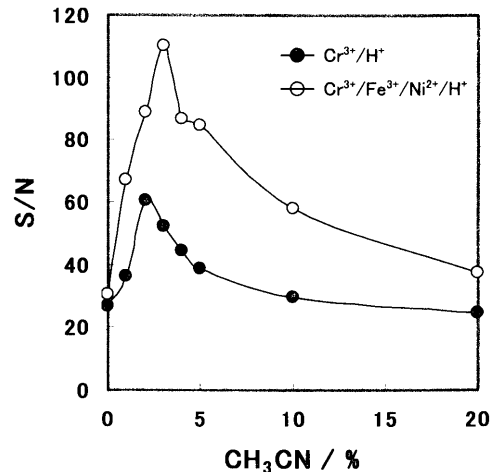


Fig. 4. Effect of the  $\text{CH}_3\text{CN}$  concentration on CL response.  
 $R_1$ , 0.01 M citrate/phosphate buffer (pH6.5); flow rate ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 1.0 for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $R_1$ , 1.5 for  $R_2$  and  $R_3$ . Other conditions as in Fig. 1(a).  
 Sample, ●  $7.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cr}^{3+}/0.025$  M HCl; ○  $7.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cr}^{3+}/2.5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Fe}^{3+}/3.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Ni}^{2+}/0.025$  M HCl.

件を選択した。

リン酸緩衝液(pH 6.0~8.0)について検討した結果、pH 6.5のときにリン酸緩衝液を用いない場合に比べて約5倍のCL応答の増加が得られた。また検量線の相関係数 $r^2$ が0.979から0.987へと増加し、直線性が向上した。BSF溶液中のアセトニトリル濃度がCL応答に及ぼす影響を0~20 vol%の範囲で調べた(Fig. 4)。アセトニトリルを用いない場合に比べ、3 vol%アセトニトリルでは約3倍のCL応答の増加が得られた。また検量線の相関係数 $r^2$ が0.979から0.990へと増加し、直線性の向上も見られた。その他の条件の検討も含めて得られた最適条件をFig. 1に示した。

Table 1. Selectivity and interference studies in the presence (A) and absence (B) of the masking reagent (0.03 M citrate). Conditions as in Fig. 1(a). \* Normalized with respect to the signal (=100) for Cr<sup>3+</sup> in the absence of citrate. \*\* Not detected.

M <sup>n+</sup> / 0.03M H <sup>+</sup>	Relative CL response*			
	(A)		(B)	
	M <sup>n+</sup>	Cr <sup>3+</sup> / M <sup>n+</sup>	M <sup>n+</sup>	Cr <sup>3+</sup> / M <sup>n+</sup>
7 × 10 <sup>-5</sup> M Cr <sup>3+</sup>	100			
5 × 10 <sup>-4</sup> M Fe <sup>3+</sup>	N.D.**	26	2.0	92
3 × 10 <sup>-5</sup> M Ni <sup>2+</sup>	N.D.	75	N.D.	94
7 × 10 <sup>-6</sup> M Co <sup>2+</sup>	2.1	104	N.D.	104
2 × 10 <sup>-6</sup> M Cu <sup>2+</sup>	N.D.	103	N.D.	106
5 × 10 <sup>-5</sup> M Mn <sup>2+</sup>	N.D.	105	N.D.	103

### 3.4 共存金属イオンの影響

最適条件下においてステンレス鋼試料溶液に含まれる金属イオン、すなわち主成分であるFe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>および微量成分であるCo<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>について影響を調べた。錯化剤が存在しない場合の影響をTable 1(A)に示した。主成分であるFe<sup>3+</sup>とNi<sup>2+</sup>は、単独で存在する場合にはCL応答を与えなかった。しかし、Cr<sup>3+</sup>と共存する場合にはCr<sup>3+</sup>のCL応答がそれぞれ26%、75%に抑制されることが確認された。微量成分であるその他の金属イオンに関しては、Co<sup>2+</sup>が単独で存在する場合にわずかにCL応答を与えたのみであった。

一方、錯化剤として0.03 M クエン酸三ナトリウムを用いた場合(Table 1(B))、Fe<sup>3+</sup>およびNi<sup>2+</sup>共存時に26%、75%に抑制されていたCr<sup>3+</sup>のCL応答はそれぞれ92%、94%と回復し、Fe<sup>3+</sup>およびNi<sup>2+</sup>による妨害がマスキングにより大幅に軽減された。微量成分であるその他の金属イオンによる妨害は認められなかった。

また、組成の異なるステンレス鋼に対する本FI-CLシステムの適応性を検討するために、一定濃度のCr<sup>3+</sup>のCL応答に及ぼすFe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>濃度の影響を調べた。モデル試料溶液として7.0 × 10<sup>-5</sup> M Cr<sup>3+</sup> / (2.0~4.0) × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>3+</sup> / 3.0 × 10<sup>-5</sup> M Ni<sup>2+</sup> / 0.025 M H<sup>+</sup> (重量組成比, Cr:Fe:Ni=18:55~110:9)、および7.0 × 10<sup>-5</sup> M Cr<sup>3+</sup> / 2.5 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>3+</sup> / 1.0~10 × 10<sup>-5</sup> M Ni<sup>2+</sup> / 0.025 M H<sup>+</sup> (重量組成比, Cr:Fe:Ni=18:70:3~28)を用いた検討の結果、Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>共にこの濃度範囲においてCr<sup>3+</sup>のCL応答に及ぼす影響は10%以内であった。

### 3.5 Cr<sup>3+</sup>の検量線

最適条件下でFig. 1(a)のフローシステムによるCr<sup>3+</sup>の検量線をモデル試料溶液(Cr<sup>3+</sup> / 2.5 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>3+</sup> / 3.0 × 10<sup>-5</sup> M Ni<sup>2+</sup> / 0.025 M H<sup>+</sup>)を用いて作成した。3 × 10<sup>-6</sup> ~ 3 × 10<sup>-4</sup> Mの範囲でCr<sup>3+</sup>濃度とピーク高さの間には良好な直線関係が得られた。10倍に希釈した実試料溶液より調製した標準添加試料溶液中のCr<sup>3+</sup>濃度はこの濃度範囲内にあり、Cr<sup>3+</sup>定量には実試料溶液の希釈が必要となる。そこで、この希釈操作をフローで行うFig. 1(b)を構築した。このフローシ

Table 2. Determination of Cr in stainless steels. Conditions as in the Fig. 1(b).

Sample	Cr (%)	
	Certified	Determined
JSS650-5	16.18	16.3 ± 0.2 (R.S.D.=0.9%)
JSS651-12	18.26	18.2 ± 0.2 (R.S.D.=1.1%)

ステムはFig. 1(a)と同じ分析特性を持っており、また標準添加試料溶液(7.0 × 10<sup>-5</sup> M Cr<sup>3+</sup> / 2.5 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>3+</sup> / 3.1 × 10<sup>-5</sup> M Ni<sup>2+</sup> / 0.025 M H<sup>+</sup>)の相対標準偏差(R.S.D.)は1.8% (n=10)であり、検出下限は2 × 10<sup>-6</sup> M (S/N=3)であった。

### 3.6 ステンレス鋼中のCrの定量

Fig. 1(b)のフローシステムを用いて2種類のステンレス鋼(JSS認証標準物質)を分析した結果をTable 2に示した。表中の測定値は同一の標準添加試料溶液から3回の回帰直線を作成し、得られた定量値より算出した値である。測定値と認証値は有効数字3桁で良い一致を示しており、R.S.D.もそれぞれ0.9%、1.1%と良好な値を示した。

## 4. 結論

CL検出法とFI法を結合したFI-CL法を適用することにより、酸分解後のステンレス鋼試料溶液を直接、ラインに注入することが可能となり、ステンレス鋼中のクロムのスキルフリー定量が実現した。

本法を用いる利点としては、酸分解後のステンレス鋼試料溶液に対する前処理が不要であるため分析操作の簡易化、迅速化が可能であり、多量の試料を短時間(試料処理能30h)で処理できることが挙げられる。また前処理に分離カラム等を用いないためシステムのメンテナンスも酸洗浄のみで簡単である。定量精度に関しては、工業的なニーズとして有効数字4桁の高精度定量が求められており改善の必要性があるものの、物理的な要件(恒温化や送液ポンプのグレードアップなど)の整備により精度向上が可能と考えられる。

本研究を行うにあたり、酸分解ステンレス鋼試料を提供していただいた川崎製鉄(株)、鋼管計測(株)に感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、日本鉄鋼協会より平成12~14年教育研究奨励寄付金の交付を受けた。記して謝意を表します。

## 文 献

- 1) JIS G 1217: 鉄及び鋼中のクロム定量法, 日本規格協会, 東京, (1992).
- 2) T.Yamane and H.Yoshikawa: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, 7 (2002), 792.
- 3) 創立15周年記念特集号 技術論文集: *J. Flow. Injection Anal.*, 16 (2000).
- 4) A.R.Bowie, M.G.Sanders and P.J.Worsfold: *J. Biolumin. Chemilumin.*, 11 (1996), 61.

- 5) J.Lin, M.Ishii and M.Yamada: *Bunseki*, **11** (1998), 865.
- 6) S.W.Lewis, D.Price and P.J.Worsfold: *J. Biolumin. Chemilumin.*, **8** (1993), 183.
- 7) R.Escobar, Q.Lin and A.Guiraud: *Analyst*, **118** (1993), 643.
- 8) A.Economou, A.K.Clark and P.R.Fielden: *Anal. Commun.*, **35** (1998), 389.
- 9) C.Xiao, D.W.King, D.A.Palmer and D.J.Wesolowski: *Anal. Chim. Acta*, **415** (2000), 209.
- 10) K.Muto, J.Lin and M.Yamada: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 44.
- 11) M.Yamada, A.Sudo and S.Suzuki: *Chem. Lett.*, (1985), 801.
- 12) K.Muto, J.Lin and M.Yamada: *Proc. 51st Annual Meetings of Jpn. Soc. Anal. Chem.*, (2002), 296.
- 13) S.Chaberek, Jr. and F.C.Bersworth: *Science*, **118** (1953), 280.