

フローインジェクション分析法によるクルクミンを使用する鉄鋼中ホウ素の吸光光度定量

渡辺 邦洋*・宍戸 敦*・板垣 昌幸*

Spectrophotometry of Boron in Steels with Curcumin by Flow Injection Analysis

Kunihiro WATANABE, Atsushi SHISHIDO and Masayuki ITAGAKI

Synopsis : The determination of boron in steels was investigated by flow injection analysis (FIA) using curcumin, which has been used for the conventional spectrophotometry of boron. The conventional curcumin method requires the evaporation of the sample solution to dryness in the procedure. Therefore, the curcumin method has been not adapted for FIA. The use of acetic anhydride could alternate the evaporation process in the conventional method. This enables us to apply curcumin to FIA to remove the coordinated aqueous molecule from boron. The flow system was composed with five channels including the concentration column (Amberlite IRA743). The 2×10^{-3} M curcumin (acetic acid: acetic anhydride=1:4 v/v), the mixed acid (sulfuric acid: acetic acid: acetic anhydride=1:6:13) and 0.1 M sodium hydroxide were used to form boron curcumin complex as the reagent solutions. By using the concentration column, boron was separated from matrix iron (10000 ppm), and was concentrated to 13-fold in 0.42 ml of 10% sulfuric acid as eluent. The obtained calibration curve was linear over the range of 0–100 ppb in the sample solution. The limit of determination ($10s_b$) was 2 ppb in the sample solution. The analytical results for boron in standard steel samples (B: 0.001–0.0106%) show good agreement with the certified values.

Key words : boron; flow injection analysis; curcumin; steel; spectrometry.

1. 緒言

鉄鋼中に微量ホウ素を添加することによりオーステナイト粒界に偏析し、鉄鋼の焼入性が著しく向上する。また ppm レベルでホウ素は韌性、延性、熱間加工性などの鉄鋼の特性を低下させるなどの影響を与える¹⁻³⁾。それゆえ、ホウ素は ppm レベル以下の正確で高精度なホウ素の定量法が必要とされている。ホウ素の分析は吸光光度法⁴⁻⁷⁾が用いられているが、その中でもクルクミンを呈色試薬とする方法は JIS 法⁸⁾にも採用されており、古くから広く用いられている⁹⁻¹²⁾。しかしこの方法はホウ酸イオンとして存在するホウ素に強く水和している水分子を除去するために蒸発乾固を必要とし、発色条件が厳しく、更に種々の元素が妨害するなどの欠点を有している。従ってメタノールによる蒸留分離など、面倒な操作を必要とする^{6,13)}。

鉄鋼の工程管理分析には精度と共に迅速性が強く求められるようになってきた。更に、最近では高度な技術を必要としないスキルフリー分析法が指向されるようになってきている。このような要求を満たすことのできる分析法の一つにフローインジェクション分析法(FIA)がある。そこで本研究では FIA にクルクミン法を導入するために、蒸発乾固による水分子の除去に代わる方法として無水酢酸を添加して脱水する方法を検討した。この方法は R. H. C. Crawley¹⁴⁾に

より既に報告されているものの、これまでクルクミンによるホウ素の定量を FIA に適用するために、条件検討を行った報告はない。

クルクミンによるホウ素の定量を鉄鋼分析に適用する場合、共存する金属元素が定量を妨害するため、選択的なホウ素の分離が必要となる¹⁵⁻¹⁸⁾。そこでホウ素選択性陰イオン交換樹脂カラムをオンラインフローシステムに組み込み、ホウ素の濃縮とマトリックスの除去を同時に行う FIA 法を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試薬

標準ホウ素溶液：ホウ酸（和光純薬工業の試薬特級）0.286 g を秤り取って PTFE ビーカー（100 ml）に移し入れ、再蒸留水約 25 ml を加えて溶解した。溶液をポリプロピレン製の全量 500 ml のフラスコに再蒸留水を用いて移し入れ、再蒸留水で標線まで希釈し、原液（100 ppm）とした。この原液を使用の都度、必要量だけ再蒸留水で正確に希釈し標準ホウ素溶液とした。

反応試薬 1（Fig. 1 中の R1）：酢酸（和光純薬特級）50 ml にクルクミン（ICN Biomedicals Inc）0.184 g を溶解し、無水酢酸（和光純薬特級）200 ml を加えた。反応試薬 2

(R2)：酢酸 60 ml に硫酸（和光純薬特級）10 ml を加え、氷冷しながら無水酢酸 130 ml を少量ずつ加えた。反応試薬 3 (R3)：500 ml の再蒸留水に 20 g の水酸化ナトリウム（和光純薬特級）を溶解した。調製したこれらの溶液はすべてポリエチレン瓶に保存した。

イオン交換樹脂：ホウ素選択性陰イオン交換樹脂（アンバーライト IRA743，平均粒径 0.6~0.8 mm，総交換容量 0.6 mg 当量/ml 以上，カラム容量 0.5 ml）（ロームアンドハース社製）

その他の試薬はすべて和光純薬工業の試薬特級を使用した。

2.2 装置および操作

FIA 装置は Fig. 1 に示すように 5 流路系を採用した。ポンプは日本精密科学製のミニケミカルポンプ (SP-D-2501U) を用い、S は試料溶液で IC（イオン交換樹脂カラム）に 0.55 ml/min の流量で送液、10 分間の後にインジェクターによりキャリアー溶液（溶離液）C 0.07 ml/min に切り替え溶出する。これを試薬溶液 1 (R1) 0.30 ml/min，試薬溶液 2 (R2) 0.20 ml/min，試薬溶液 3 (R3) 0.35 ml/min と混合後、550 nm で吸光度を測定した。これらの流路にはテフロンチューブ（内径 0.5 または 0.9 mm 外径 1.5 mm）を使用した。試料中のホウ素の濃度は、相馬光学製の波長可変可視分光検出器 (S-3250)（試料セルの光路長 20 mm）で得られたレコーダー上のピーク高さから求めた。バッチ法によるホウ素測定に用いた ICP-AES には島津製作所製の ICPS-7500 を使用した。

2.3 鉄鋼試料溶液の調製

鉄鋼試料溶液は以下の手順で調製した。試料 (1.0 g) を正確に秤り取り、PTFE ビーカー中で過塩素酸（和光純薬特

級）10 ml を加えて加熱溶解し、過塩素酸を蒸発させた後、再蒸留水で 100 ml に定容とした。これを 10 ml 分取し、0.3 mol/l EDTA-2Na を 15 ml，25% アンモニア水（和光純薬精密分析用）1.0 ml を加え、100 ml に定容し、試料溶液とした。

3. 結果および考察

3.1 から 3.7 に述べる実験はイオン交換樹脂カラムのついていない 4 流路系を使用した。クルクミンとホウ酸との反応を Fig. 2 に示す¹⁹⁾。

ホウ酸 1 分子にクルクミン 2 分子が反応し、ホウ素-クルクミンキレート（ロゾシアニン）が生成する。この反応に伴う脱水反応は中性の水溶液中では起こり難い。そのため、通常この反応は強酸性中で行われる。

3.1 試薬溶液 1 (R1) の濃度の決定

Fig. 1 に示すフローシステムを使用する時の酢酸-無水酢酸溶液中のクルクミン濃度について調べた。酢酸と無水酢酸の体積比はそれぞれ 1:4 とし、一定とした。Fig. 3 に示すように試薬濃度が大きいほどピークは高くなり、 2×10^{-3} mol/l 以上になるとピークの高さはあまり変化しな

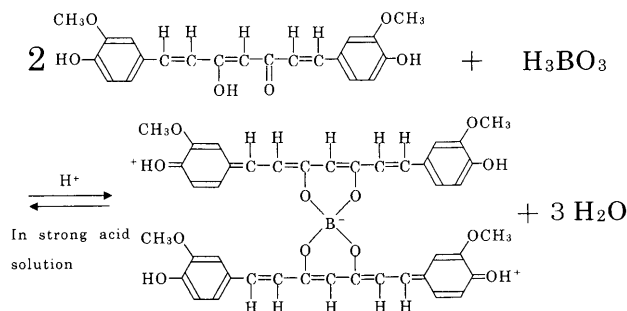


Fig. 2. Reaction scheme between curcumin and boric acid.

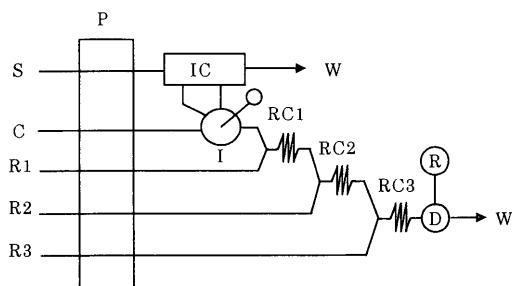


Fig. 1. Flow system.

S: sample solution (0.55 ml/min), C: Eluent [carrier solution 10% sulfuric acid (0.07 ml/min)], R1: reagent solution 1 [acetic acid 1+acetic anhydride 4, 2.0×10^{-3} M curcumin (0.30 ml/min)], R2: reagent solution 2 [sulfuric acid 1+acetic acid 6+acetic anhydride 13 (0.20 ml/min)], R3: reagent solution 3 [1.0 mol/l sodium hydroxide (0.20 ml/min)], P: pump, I: injection valve, IC: ion-exchange resin column (IRA743, 0.5 ml, length 7 cm), RC1: reaction coil 1 (0.90 mm i.d., length 1.0 m), RC2: reaction coil 2 (0.50 mm i.d., length 5.0 m), RC3: reaction coil 3 (0.90 mm i.d., length 3.0 m), D: detector (spectrophotometer, at 550 nm), R: recorder, W: waste.

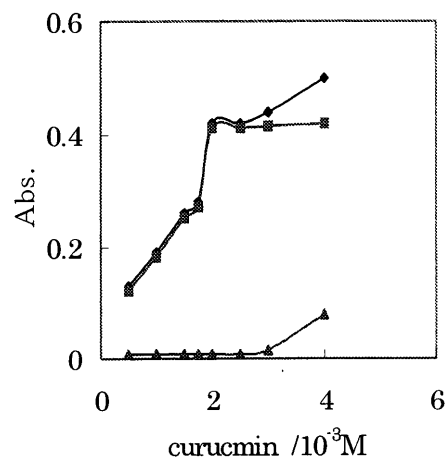


Fig. 3. Effect of curcumin concentration (reagent solution 1) on absorbance.

◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R1: reagent solution 1 [acetic acid 1+acetic anhydride 4, curcumin (0.30 ml/min)], Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

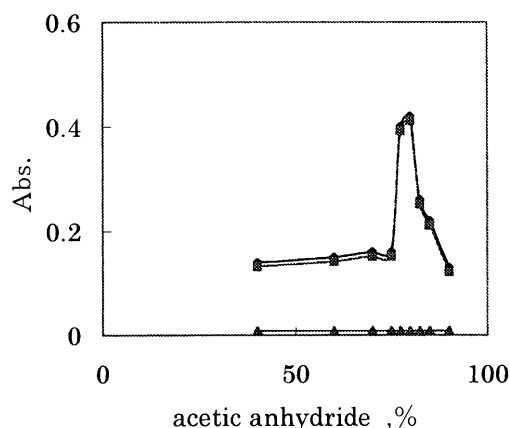


Fig. 4. Effect of anhydrous acetic acid concentration in reagent solution 1 on absorbance.
◆: B, 1.0 ppm ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R1: reagent solution 1 [acetic acid+acetic anhydride, 2.0×10^{-3} M curcumin (0.30 ml/min)], The other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

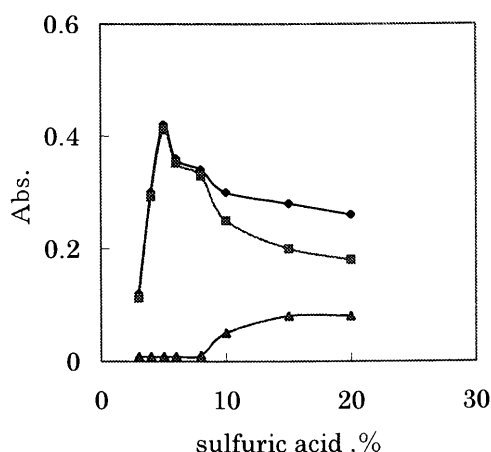


Fig. 5. Effect of sulfuric acid concentration in reagent solution 2 on the absorbance.
◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R2: reagent solution 2 [sulfuric acid+acetic anhydride+acetic acid 6 (0.20 ml/min)], The other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

くなる。しかし同時にバックグラウンドも増大するのでベースラインの変動は大きくなる。従って、クルクミンの濃度は 2×10^{-3} mol/l とした。またホウ素-クルクミン錯体の測定は吸収極大波長である 550 nm とした¹³⁾。

次に試薬溶液 1 (R1) の酢酸と無水酢酸の割合について検討した。Fig. 4 に示すように無水酢酸の割合が 80% 未満では溶離液 (ここでは試料としてホウ素を含む 10% 硫酸を使用) 中の水を十分に除去できないため吸光度は減少する。また 80% を超えると溶離液 (C) と無水酢酸の相互溶解に利用している酢酸の割合が減少するため溶離液 (C) と試薬溶液 1 (R1) との混合が不完全となり吸光度は大きく減少した。それゆえ、クルクミンを含む R1 の溶液は酢酸 20%、無水酢酸 80% を採用した。

3.2 試薬溶液 2 (R2) の決定

試薬溶液 (R2) の硫酸と酢酸、無水酢酸の割合について検討したところ、Fig. 5 に示すように硫酸の割合が 10% を超えるとプロトン化されたクルクミンが多く形成され、試薬溶液 3 (R3) で酸性を中和しきれずブランク値が大きくなる。また吸光度の減少から過剰な硫酸の添加はホウ素-クルクミン錯体の形成にも影響すると思われる。従って 5% を最適とした。また酢酸は無水酢酸と硫酸、溶出液の混合の際に生じる激しい反応を抑えるために加えられている。Fig. 6 に示すように酢酸が 30% を超えると無水酢酸の割合が減少し、試料中の水を十分に除去できなくなるため吸光度は減少した。それゆえ 30% を最適な割合とした。

3.3 試薬溶液 3 (R3) の検討

R3 で使用する溶液について検討した。この溶液の役割は吸光度測定妨害となるプロトン化された未反応クルクミンの濃度を希釈により減少させることである。この目的のため、従来は酢酸アンモニウム溶液やメタノールが使用された^{8,20)}。しかし、希釈は感度の低下をもたらす。そこ

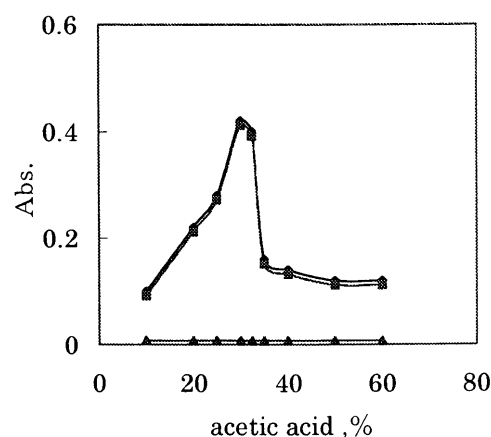


Fig. 6. Effect of acetic acid concentration in reagent solution 2 on the absorbance.
◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R2: reagent solution 2 [sulfuric acid 1+acetic acid+acetic anhydride, (0.20 ml/min)], Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

で、単に希釈するのではなく塩基性の溶液 (1 M 水酸化ナトリウム) で中和し、強酸性溶液の pH を変化させてクルクミンによる妨害を緩和させる方法を検討した。その結果、ホウ素濃度 1.0 ppm あたりの吸光度は水酸化ナトリウム溶液使用時では 0.42、酢酸アンモニウム溶液では 0.20、メタノールでは 0.18 となり、水酸化ナトリウムを使用することにより最も高い感度が達成できた。またベースライン、バックグラウンドにおいて、いずれも良好な結果を得た。また、バッチ法により検討した結果も水酸化ナトリウム使用時のブランク値が最も低く、また最も高感度であった。

次に試薬溶液 3 (R3) の水酸化ナトリウム濃度について検討した結果を Fig. 7 に示した。0.5 mol/l 以下では再現性が悪く、ブランク値も高い。また 1.5 mol/l 以上ではチューブ内に Na_2SO_4 または CH_3COONa の沈殿物が発生することが

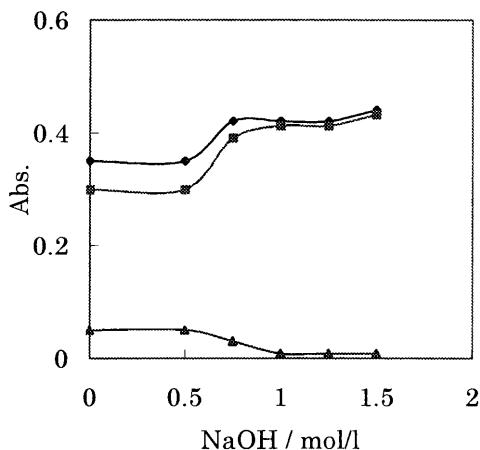


Fig. 7. Effect of NaOH concentration in reagent solution 3 on the absorbance.
 ◆: B, 1.0 ppm ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R3: reagent solution 3 [sodium hydroxide (0.20 ml/min)], Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

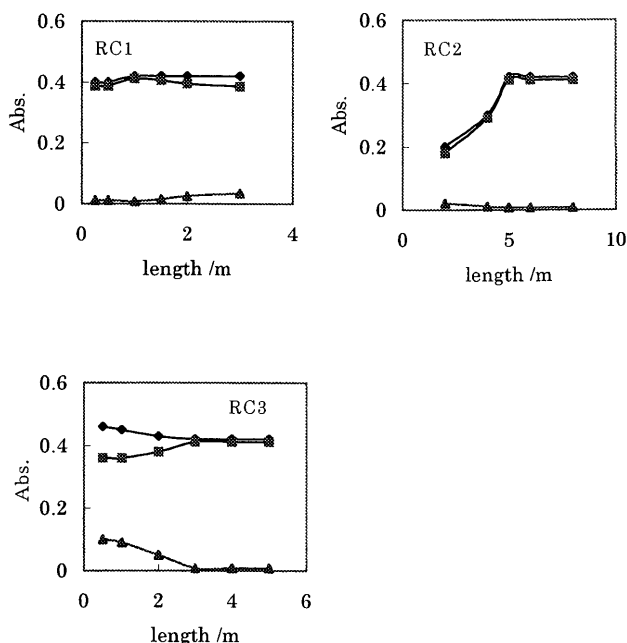


Fig. 9. Effect of length of reaction coil of the flow system on the absorbance.
 RC1: reaction coil 1, RC2: reaction coil 2, RC3: reaction coil 3. ◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R1: reagent solution 1 [acetic acid 1+acetic anhydride 4, 2.0×10^{-3} M curcumin (0.30 ml/min)], RC1: reaction coil 1 (0.90 mm i.d.), RC2: reaction coil 2 (0.50 mm i.d.), RC3: reaction coil 13 (0.90 mm i.d.). Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

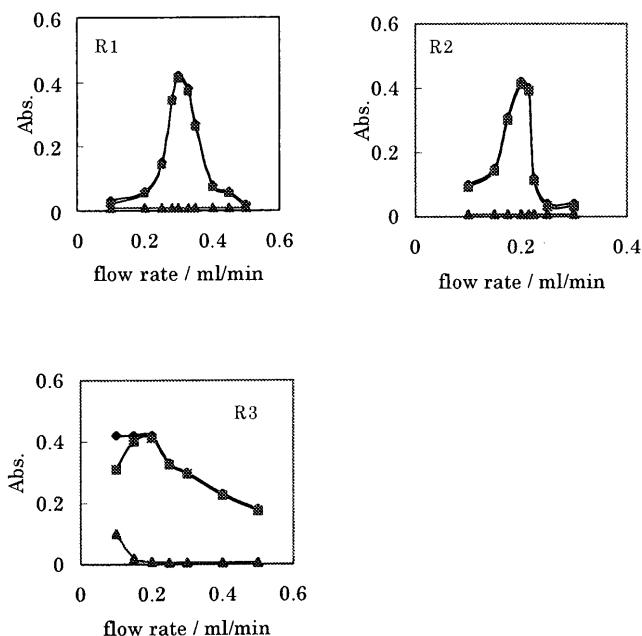


Fig. 8. Effect of flow rate of reagent solution on the absorbance.
 R1: flow rate of R1, R2: flow rate of R2, R3: flow rate of R3. ◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μ l), R1: reagent solution 1 (acetic acid 1+acetic anhydride 4, 2.0×10^{-3} M curcumin), R2: reagent solution 2 (sulfuric acid 1+acetic acid 6+acetic anhydride 13), R3: reagent solution 3 (1.0 M sodium hydroxide), Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

あるため 1.0 mol/l を最適濃度とした。

3.4 流量の検討

各試薬溶液の流量について検討した結果を Fig. 8 に示す。試薬溶液 1 では流量変化に基づくわずかな溶液の割合のずれで測定値が大きく変化してしまう。最適な流量の範囲は狭く、 0.30 ± 0.01 ml/min であった。試薬溶液 2 の流量も試薬溶液 1 の流量と同じく最適な流量の範囲は狭く、 0.20 ± 0.03 ml/min となった。また試薬溶液 3 では

0.2 ml/min 以下で測定値は大きくなる。しかしブランク値も大きくなってしまいうためブランク値を差し引いた正味の吸光度であるネット値の大きい 0.2 ml/min を最適な流量とした。

3.5 反応コイルの長さ

各反応コイルの長さを検討した結果を Fig. 9 に示す。反応コイル 1 (RC1) では無水酢酸とホウ素溶出液を酢酸により十分混合させるために内径 0.9 mm のチューブを使用した。またチューブの長さが不足すると混合が不十分となり再現性は低下する。測定時間を考慮し、1.0 m を最適な長さとした。反応コイル 2 (RC2) においてホウ素-クルクミン錯体の生成反応が行われる。ここでは反応速度を促進するためホウ素溶出液に含まれる水と硫酸および無水酢酸との反応による発熱を利用している。パッチ法による測定では発熱反応により液温は約 100°C に達する。このことから RC2 のチューブ内ではかなりの高温になるものと予想される。肉厚の薄いチューブを使用すると高温による溶液の気化のためチューブが破裂する恐れがある。そこで、実験では安全性を考慮し、肉厚な内径 0.5 mm のチューブを使用した。またチューブの長さが不足すると、反応時間が不十分となり吸光度は減少する。感度と反応時間を考慮すると、Fig. 9 に示すようにチューブ長さは 5.0 m の時が最適であった。反応コイル 3 (RC3) では強酸性溶液を中和するのに十分混合させるため内径 0.9 mm のチューブを使用した。ま

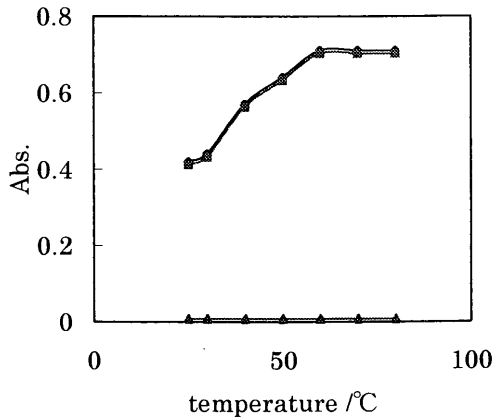


Fig. 10. Effect of temperature of reaction coil 2 in water bath on the absorbance.
 ◆: B, 1.0 ppm, ■: net, ▲: blank. S: sample (100 μl), R1: reagent solution 1 [acetic acid + acetic anhydride 4, 2.0 × 10⁻³ M curcumin (0.30 ml/min)], Other conditions are the same as those shown in Fig. 1.

たチューブの長さが短いと混合が不完全となりピーク高さおよびブランク値はわずかに高くなる。ブランク値は低下し、ネット値が3.0m以上で最大となるため、3.0mを最適な長さとした。

3.6 反応温度の検討

本法ではホウ素-クルクミン錯体の生成に、ホウ素溶液中の水と無水酢酸、硫酸との反応熱を利用している。ここでは錯体生成に必要な温度を推定するために、恒温槽内に反応コイル2 (RC2)を浸せきして、25~80°Cの間で検討した。60°Cまでは温度が上昇するにつれてピーク高さも上昇するが、60°Cを超えるとピーク高さはほとんど変化しなかった。これは高温になるほどホウ素-クルクミン錯体の生成速度が大きくなり、60°C以上になると反応コイル内において錯体生成は平衡に達すると考えられる (Fig.10)。反応コイルの加熱は感度の面で有効であるが、システムが複雑になる難点がある。そこで、本実験では簡便さを優先させ室温で行った。

3.7 妨害イオンの検討

共存イオンの影響について検討した。なお、検討の際にはホウ素濃度 60 ppb に対して ±10%の誤差まで許容とした。各陽イオンを調べた結果を Table 1 に示す。As(III), K(I), Na(I), Te(IV), W(VI), Au(III), および Mo(VI) 以外は 6ppm で妨害し、Cd(II), Bi(III), Ag(I), Nd(III), および Si(IV) はホウ素と同量でも正の妨害を示した。鉄鋼溶液中のホウ素の定量には Fe(III) などの陽イオンが多量に存在するため、陽イオンのマスクングは不可欠である。以下にイオン交換樹脂を用いる除去法について述べる。多量の Fe(III) は試料溶液調製時に EDTA-2Na を用いてマスクングした。

3.8 ホウ素選択性陰イオン交換樹脂 IRA743 によるホウ素の濃縮

前述したようにクルクミンでホウ素を定量する場合、マトリックスである鉄をはじめ多くの陽イオンが妨害する。

Table 1. Tolerance limit of foreign ions on the determination of boron.

Tolerance limit	Foreign ions
2000times	As(III), K(I), Na(I), Te(IV), W(VI), Au(III), Mo(VI)
100	Ti(II), Ta(V), Sn(II), V(V), Co(II)
15	Ge(IV), Nb(V)
10	Pb(II), Cr(VI)
7	Cu(II)
4	Se(IV)
3	Mg(II)
2	Fe(III), Zn(II), Al(III), Ca(II), Tl(I)
1	Cd(II), Bi(III), Ag(I), Nd(III), Si(IV)

B:60ppb

それゆえ公定法である JIS 法では前処理でホウ素をホウ酸メチルに変え、蒸留分離する方法を採用している⁸⁾。一方、蒸留操作を必要としない方法として、イオン交換樹脂法が良く使用されている。この方法は陽イオン交換樹脂を使用し金属イオンを保持分離し、その後陰イオン交換樹脂でホウ素を吸着、溶出するものである¹⁵⁾。最初はホウ素を含む鉱物に適用されていたが、その後鉄鋼中のホウ素分析に利用されるようになった。この代表的なものには IRA743 を使用する高橋による方法がある¹⁷⁾。この方法は検出に ICP-AES を使用しているが、選択的分析法である ICP-AES であっても多量の鉄マトリックスの妨害は避けられず、予備濃縮と分離は必要としている。最近の鉄鋼中のホウ素の分析では Yamane らにより Sephadex カラムを使用し濃縮分離の後、蛍光法で検出する方法が提案されている²¹⁾。Sephadex gel は IRA743 とは異なるがポリヒドロキシ化合物であり、ホウ酸陰イオンとの結合状態は類似のものと考えられる。

IRA743 は N-メチルグルカミンをスチレンジビニルベンゼン重合体に付加した構造であり、ホウ素はホウ酸として存在しているので N-メチルグルカミンの多価アルコール基と錯体を形成すると推定される。

この IRA743 の使用条件は樹脂の粒径や充填の状態により、試料溶液の流速や洗浄条件は異なってくる。そこで確認のためにバッチ法で分離条件を検討した。カラムに IRA743 を 50 ml 充填し、これに 3.0 ml/min の流量で 1.0 ppm のホウ素溶液を 10 ml 流した。カラムを通過した溶液中のホウ素は ICP-AES の検出限界以下であった。一方、バッチ法による吸着実験では 95% 以上が樹脂に吸着されることが分かった。試料溶液の最適 pH 範囲は高橋の結果と一致した¹⁷⁾。

3.9 イオン交換カラムの使用条件

IRA743 のホウ素濃縮効率は確認されたので、フローシステムにカラム (長さ 3.0 cm, 体積 0.5 ml) を導入し、その使用条件を検討した。最初に必要とされる樹脂再生操作は 1.0 M NaOH 溶液を流量 0.55 ml/min で 3 分間流した。その後、ホウ素を含む試料溶液を 10 分間送液し濃縮捕集し

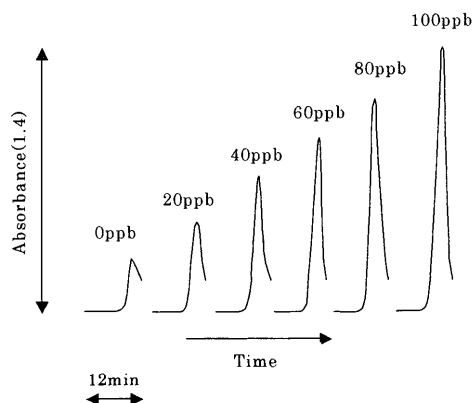


Fig. 11. Elution profile.

た。IRA743は第3級アミノ基を有するため弱塩基陰イオン交換樹脂としての働きもする¹⁷⁾。従って、アニオンとしての鉄-EDTAキレート吸着が見られることから、ホウ素溶出の前に洗浄操作を必要とする。そこで本実験では0.2M塩化アンモニウム溶液を5分間流した。その後、溶離液(10% H₂SO₄)を流して吸着したホウ素を溶出させた。

3・10 検量線

以上の検討結果をもとに純鉄から得た試料溶液にホウ素を添加して調製した標準試料溶液を使用し、検量線を作成した。試料溶液中のホウ素は0~100 ppbの範囲で良好な直線性(相関係数0.996)を示す検量線が得られた。検出限界は試薬ブランク値の標準偏差 s_b ($n=10$)の3倍を用いて求めた結果、0.4 ppbであり、定量下限は2.0 ppbであった。試料溶液中における2.0 ppbは鉄鋼中濃度に換算すると0.2 ppmに相当する。測定結果の一例として、Fig.11に0, 20, 40, 60, 80, 100 ppbのピークを示す。100 ppbの吸光度は1.4程度である。またブランク値は0.2程度を示した。ブランク値の原因は水、試薬溶液に含まれるホウ素に起因するものと考えている。

3・11 実試料分析結果

本法を鉄鋼標準試料に適用した。定量結果はTable 2に示すように、再現性は良好であり保証値と良く一致した。ところで使用した標準試料はTable 2に示すようにホウ素含有量は比較的高く、0.001~0.0106%のものである。従って、試料溶液の調製は1.0gの鉄鋼を100 mlに溶解し、2・3で述べたように、これを10倍に希釈したものを使用している。希釈せずに行えばホウ素含有量が0.0002% (2 ppm)程度の鉄鋼試料が計算上定量可能となる。

そこで、確認のためホウ素溶液0.01 ppmに対し、許容できるFe(III)の限界量について検討した。結果は10⁴ ppmまでのFe(III)が共存可能であり、EDTA-2Naの添加で中性溶

Table 2. Analysis of steel samples by the proposed method.

Sample	Certified value(%)	Measured value(%)	Relative standard deviation(%)
NBS LOW-ALLOY STEEL364	0.0106	0.0099	2.2
JSS 172-7	0.0010	0.0012	2.1
JSS 363-1	0.0027	0.0029	1.6
JSS 364-1	0.0045	0.0045	1.0

(n=8)

液中でも沈殿を生じず、濃縮カラムIRA743を流量0.55 ml/minで10分間流すことが可能であった。

試料溶液調製後、測定結果を得るまでの時間は30分間であり、1時間で2回の測定が可能であった。本法による(IRA743使用)濃縮率は13倍となった。

本研究は、日本鉄鋼協会「鉄鋼プロセス化学分析技術スキルフリー化研究会」の活動の一環として行われたものである。同協会の研究経費の補助および山根兵、主査(山梨大)をはじめとする同研究会のメンバーの助言に感謝する。

文 献

- 柴田雄次, 木村健二郎: 無機化学全書X-2, 丸善, 東京, (1965), 177.
- 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析, アグネ, 東京, (1979), 297.
- W.C.Leslie著, 幸田成康ら訳: レスリー鉄鋼材料学, 丸善, 東京, (1985), 292.
- M.Yoshiki: *J. Flow Inj. Anal.*, **15** (1998), 17.
- K.Hiuro: *Bunseki Kagaku*, **11** (1962), 337.
- K.Hiuro: *Bunseki Kagaku*, **11** (1962), 223.
- K.Nose, M.Yoshiki and Y.Shitaishi: *Bunseki Kagaku*, **42** (1993), 351.
- JIS G 1227: 鉄及び鋼—ほう素定量方法, 日本規格協会, 東京, (1963).
- L.R.Uppstöm: *Anal. Chim. Acta.*, **43** (1968), 475.
- R.R.Grinstead and S.Snider: *Analyst*, **92** (1967), 532.
- M.R.Hayes and J.Metcalf: *Analyst*, **88** (1963), 471.
- A.Ono, I.Taguchi, N.Yamaguchi and R.Matsumoto: *Bunseki Kagaku*, **24** (1975), 346.
- 鈴木正巳: 無機応用比色分析, 第1巻, 平野四蔵編, 共立出版, 東京, (1973), 248.
- R.H.A.Crawley: *Analyst*, **89** (1964), 749.
- S.Muto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30** (1957), 881.
- K.Takiura and Y.Takino: *Bunseki Kagaku*, **10** (1961), 493.
- Y.Takahashi: *Bunseki Kagaku*, **36** (1987), 693.
- T.S.Harrison and W.D.Cobb: *Analyst*, **91** (1966), 576.
- K.L.Cheng, K.Ueno and T.Imamura: *Handbook of Analytical Reagent*, CRC Press, Florida, (1982), 511
- G.Östling: *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975), 507.
- T.Yamane: *Talanta*, **55** (2001), 387.