

2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-[N-n-プロピル-N-(3-スルホプロピル)アミノ]フェノールを用いる プレカラム誘導体／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スズの定量

上原 伸夫*・川崎 千晶*²・清水 得夫*²

Determination of Trace Amount of Tin in Iron and Steel by Pre-column Derivatization/Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-n-propyl-N-sulfopropylamino)phenol

Nobuo UEHARA, Chiaki KAWASAKI and Tokuo SHIMIZU

Synopsis : A novel method for the determination of trace amounts of Tin in iron and steel has been demonstrated by a reversed-phase HPLC using 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-n-propyl-N-sulfopropylamino)phenol (5-Br-PAPS) as a derivatizing reagent. Certified reference materials of iron and steel were used to prepare digestive samples by decomposition with sulfuric acid and hydrogen peroxide solution followed by benzene extraction with iodide. The digested sample solutions were derivatized with 5-Br-PAPS solution in acetate buffer (pH 3.0) solution. Aqueous-methanol (45:55 w/w) containing 0.5 mol kg⁻¹ acetic acid and 5.0×10⁻³ mol kg⁻¹ of tetrabutylammonium bromide was used as an eluent and was monitored at 422 nm.

A linear calibration was observed in the concentration range from 1×10⁻⁷ mol dm⁻³ to 1×10⁻⁶ mol dm⁻³. The detection limit (3σ) of Tin^{IV} was 2.3×10⁻⁸ mol dm⁻³, which corresponded to 2.7 ppm in iron and steel samples. The recoveries of Tin^{IV} added to the digested solution of iron and steel were within 94.8% to 110%. The good recovery and high sensitivity indicate that the proposed system is of great promise for the determination of tin present in iron and steel.

Key words: 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)phenol; Tin; HPLC; iron and steel.

1. 緒言

鉄および鋼中に存在する亜鉛、アンチモン、スズ、鉛、ビスマス、及びヒ素は鉄鋼の品質低下の原因となる¹⁾。これに加えて、これらの元素は精錬工程において完全には除去することが難しいことから²⁾、トランプエレメントと呼ばれている。トランプエレメントのうち、スズの鋼への混入は、表面赤熱脆性、加工性低下及び焼き戻し脆性といった問題を引き起こすことが知られている。このため、鉄及び鋼中に存在する微量のスズを正確に定量できる分析法の開発が望まれている。

鉄鋼中に含まれる微量スズを定量する方法として、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、電熱黒鉛炉原子吸光法(ET-AAS)およびグロー放電質量分析法(GD-MS)といった原子スペクトル分析法が汎用されている。例えば、同位体希釈ICP-MSでは、イオン交換樹脂を用いるマトリクス分離により、定量下限0.069 μg/gを達成している³⁾。また、ET-AASによる直接定量では0.020 μg/gの検出限界を達成している⁴⁾。こ

のように、鉄鋼中のスズに対してサブppmの検出限界を有する分析法が開発されてはいるものの、現在ではスクラップ鋼から高級鋼を製造する技術開発の基盤技術として、更に低い検出限界を持つ分析法の開発が望まれるようになっている。

一方、GD-MSは優れた感度、迅速性を有することから、鉄鋼生産の工程管理の分析法として有望視されている⁵⁻⁷⁾。しかし、GD-MSにおける測定元素の相対感度は共存するマトリクス成分に著しく影響を受けるので、測定試料に近い組成を持つ標準物質の開発がGD-MSの実用化にとって重要な条件である。

標準物質に対して正確な認証値を決定するためには、原理の異なる複数の分析法による定量が不可欠である。例えば、原子スペクトル法によらない鉄鋼中のスズの高感度分析法として、ストリッピングボルタンメトリーが報告されている⁸⁾。この方法では1 μg/g以上のスズを測定することができる。また、吸光光度法は信頼性の高い分析法として、鉄鋼中に少量含有されるスズの分析に用いられている^{9,10)}。これらの他にも中性子放射化分析法によるスズの定量法も

平成16年5月13日受付 平成16年7月7日受理 (Received on May 13, 2004; Accepted on July 7, 2004)

* 宇都宮大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto Utsunomiya 321-8585)

*2 宇都宮大学工学部 (Faculty of Engineering, Utsunomiya University)

報告されている¹¹⁾。

吸光光度法は一般に感度の低い分析法と考えられているが、これは通常の吸光光度計では吸光度0.01以下を再現性良くかつ正確に測定することが難しいことによる。しかし最近では、 1×10^{-5} 吸光度を検出できる高速液体クロマトグラフィー用の吸光検出器が容易に入手できるようになった。この高感度吸光検出器を装備した高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、分離機能を有する流れ吸光光度法とみなすことができる^{12,13)}。 1×10^{-5} 吸光度をもとにランバートベールの法則から算出したHPLCの検出限界は、原子スペクトル法に匹敵する。これに加えて、HPLCでは分離カラムにより、目的成分を共存物質からオンライン分離できるので、共存物質の影響を取り除くことができる。

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た後、HPLCに注入し分離検出する方法は、プレカラム誘導体化HPLCと呼ばれる。この方法により、高感度な金属イオン分析法が開発されている¹²⁻¹⁵⁾。

著者らは水溶性アゾ色素である2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-[*N-n*-プロピル-*N*-(3-スルホプロピル)アミノ]フェノール(5-Br-PAPS)(Fig. 1)を中心にプレカラム誘導体化HPLC用のキレート試薬について系統的に検討してきた¹⁶⁻²⁰⁾。5-Br-PAPSは多くの重金属イオンとモル吸光係数の大きな水溶性錯体を形成する²¹⁾。5-Br-PAPSをHPLC用のプレカラムキレート試薬とすることで、5-Br-PAPSと錯形成する金属元素を同時に検出することができる。著者らは、既に5-Br-PAPSをプレカラム誘導体化試薬とする吸光検出高速液体クロマトグラフィーにより、鉄鋼中のコバルトを選択的かつ高感度に定量する方法を開発した²²⁾。また5-Br-PAPSにとどまらず、プレカラム誘導体化/吸光検出高速液体クロマトグラフィーを鉄鋼分析に適用するためのキレート試薬の探索を行い、鉄鋼中の微量ホウ素^{23,24)}及び亜鉛²⁵⁾の高感度定量法を開発した。

これまでの検討結果から、著者らは5-Br-PAPSがトランブエレメントの一種であるスズ(IV)に対してもプレカラム誘導体化キレート試薬として有用であることを見出した。スズ(IV)をプレカラム誘導体化HPLCにより分離検出した報告例は少ない^{26,27)}。陳兵ら²⁷⁾は、5-Br-PAPSの類縁体である2-(5-ニトロ-2-ピリジルアゾ)-5-[*N-n*-プロピル-*N*-(3-スルホプロピル)アミノ]フェノール(5-Nitro-PAPS)を用いて、プレカラム誘導体化HPLCによるスズ(IV)錯体の分離を検討している。また、彼ら²⁸⁾は5-Nitro-PAPSを呈色試薬とする吸光光度法により、鉄鋼中のスズの定量を行っている。以上のことから、5-Br-PAPSはスズ(IV)定量用のプレカラム誘導体化キレート試薬として有用であると考えられる。そこで、ここでは5-Br-PAPSをプレカラム誘導体化キレート試薬とするHPLCにより鉄鋼中の微量スズの定量法について検討した。

2. 実験

2.1 試薬、分析試料

5-Br-PAPSは同仁化学研究所製を用い、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ となるように水に溶解して、冷暗所に保存した。スズ(IV)標準溶液(1000 ppm)はメルク製 1 dm^3 調製用濃縮液を希釈して調製した。

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。鉄及び銅試料の分解に用いた塩酸、硝酸及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。

鉄及び銅の標準試料には、日本鉄鋼連盟の鉄鋼認証標準物質(JSS 001-4, JSS 003-4, 168-7, 172-7)及び米国標準局(NIST 1763, 1765)を使用した。

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、及び日立製D-2500型インテグレーターから構成した。

溶離液には、酢酸0.5 mol/kg及び臭化テトラブチルアンモニウム $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ を含む水-メタノール混合溶液(45:55 (w/w))を使用した。HPLCカラムにはMightysil RP-18(150 mm×4.6 mm I.D., 関東化学製、粒径5 μm)を使用した。検出波長は578 nm、溶離液の流速は $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。

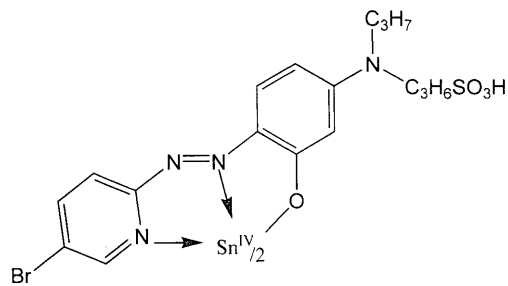
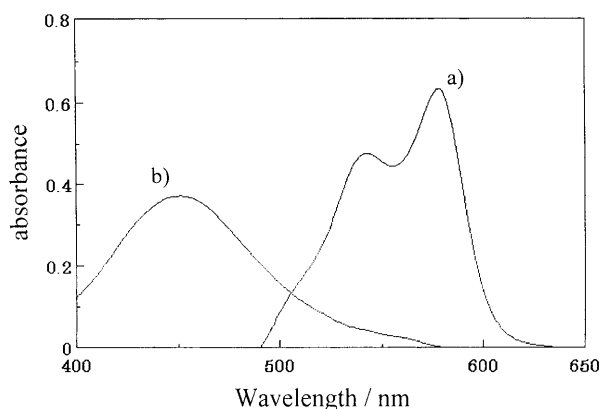
2.3 試料の分解およびマトリクスからの分離

鉄あるいは銅標準試料の分解は以下の手順で行った⁹⁾。標準試料0.500 gをビーカーにとり、硫酸(1+9) cm³と過酸化水素水5.0 cm³を加えて加熱溶解し、全量の水で100 cm³とした。

マトリクスからの分離は以下の手順で行った²⁹⁾。この分解液10 cm³を分液ロートにとり、硫酸(3+1) 5.0 cm³、5 mol dm⁻³ヨウ化カリウム溶液4.0 cm³を加え、さらにベンゼン10 cm³を加えて二分間振とうする。ベンゼン相を分離した後、再度ベンゼン10 cm³を加えて二分間振とうする。このベンゼン相を別の分液ロートに合わせ入れた後、硫酸(1+70) 5.0 cm³を加えて振とうする。硫酸による逆抽出を三回行った後、硫酸逆抽出液を20 cm³メスフラスコに合わせ入れて、全容を20 cm³とする。

2.4 試料溶液の調製方法及び測定手順

スズ(IV)定量のための測定溶液の調製手順を以下に示す。鉄鋼分解液あるいはスズ標準溶液4.0 cm³を10 cm³メスフラスコにとり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、5-Br-PAPS 1.0 cm³、5.0 mol dm⁻³酢酸2.0 cm³を加えた後、pHを3.0に調整し、水で全容を10 cm³とした。このうちの100 mm³をHPLCに注入した。

Fig. 1. Chemical formula of Sn^{IV} -5-Br-PAPS chelate.Fig. 2. Absorption spectra of Br-PAPS and Sn^{IV} -5-Br-PAPS chelate. a) Sn^{IV} -5-Br-PAPS chelate: $[\text{Sn}^{\text{IV}}]=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $[5\text{-Br-PAPS}]=1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, [acetate buffer (pH 3.0)]= 1.0 mol dm^{-3} ; Reference: reagent blank. b) 5-Br-PAPS: $[5\text{-Br-PAPS}]=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, [acetate buffer (pH 3.0)]= 1.0 mol dm^{-3} ; Reference: [acetate buffer (pH 3.0)]= 1.0 mol dm^{-3} .

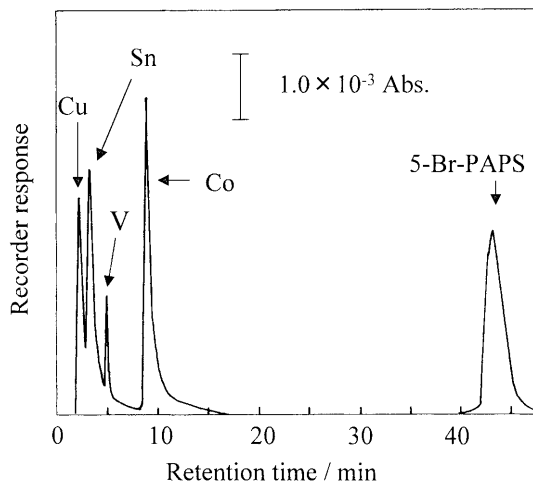
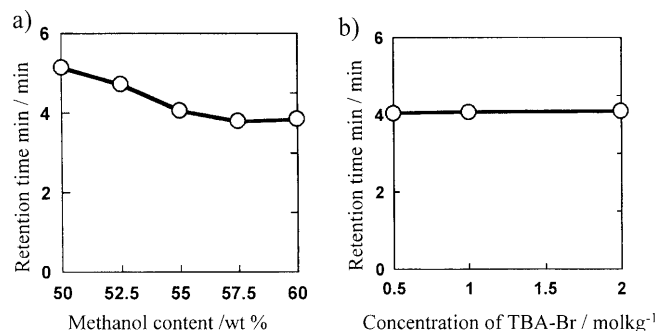
3. 結果と考察

3.1 プレカラム誘導体化条件と典型的なクロマトグラム

スズ(IV)は酸性条件下で、5-Br-PAPSと赤橙色の錯体を形成する。スズ(IV)-5-Br-PAPS錯体の構造式をFig. 1に、その吸収スペクトルをFig. 2にそれぞれ示す。極大吸収波長578 nmにおけるスズ(IV)錯体のモル吸光係数は 6.3×10^4 となった。この波長において、配位子である5-Br-PAPSは若干吸収を示した。この吸収スペクトルの重なりは吸光度定量に際して問題となるが、高速液体クロマトグラフィーでは、5-Br-PAPSとスズ(IV)錯体とを分離できるので、スペクトル重なりは定量の妨げにならなかった。

錯体の生成条件について検討した結果、酢酸濃度 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$ 、pH 3~4でスズ(IV)錯体は定量的に生成することがわかった。このpH範囲では亜鉛(II)、カドミウム(II)、鉛(II)及びマンガン(II)は5-Br-PAPSと錯形成しない²¹⁾。これに対して、主マトリクスである鉄(III)はこのpH範囲でほぼ定量的に5-Br-PAPSと錯形成した。スズ(IV)定量に及ぼす鉄(III)の影響については、3.4で詳述する。

スズ(IV)-5-Br-PAPS錯体を分離した典型的なクロマトグラムをFig. 3に示す。ここでは、スズ(IV)に対する選択性

Fig. 3. Typical chromatogram of metal-5-Br-PAPS chelates. Column: Mightysil RP-18, 4.6 mm i.d. \times 150 mm; Eluent: Aqueous-methanol (45:55 w/w) containing $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ of tetrabutylammonium bromide and 0.5 mol kg^{-1} of acetic acid; Detection wavelength 578 nm; Flow rate: $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Sample solution: $[\text{Sn}^{\text{IV}}]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}]$, $[\text{V}^{\text{V}}]=1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Co}^{\text{III}}]=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $[5\text{-Br-PAPS}]=1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, [acetate buffer (pH 3.0)]= 1.0 mol dm^{-3} .Fig. 4. Effect of a) methanol content and b) ion-pairing agent concentration in the eluent on the retention time of Sn^{IV} -5-Br-PAPS chelate. HPLC conditions other than methanol content or tetrabutylammonium bromide are the same as those in Fig. 3.

を高めるために、配位子である5-Br-PAPSを含まない溶離液を用いた。これにより、解離活性な錯体は検出されなくなった^{12,13)}。この溶離条件でスズ(IV)錯体以外にクロマトグラムにピークを与えたものは、バナジウム(V)、銅(II)およびコバルト(III)錯体であった。一方、鉄鋼の主要マトリクスである鉄(III)の5-Br-PAPS錯体はカラム内で解離してしまい、ピークを与えなかった。ここでは分離カラムが鉄(III)-5-Br-PAPS錯体を解離させるマトリクス除去システムとして作用する^{12,13)}。共存元素の影響については、3.4で詳述する。

スズ(IV)-5-Br-PAPS錯体は負電荷を有するため、逆相イオン対分配により固定相に保持される。このため、錯体の保持には、溶離液の有機溶媒分率とイオン対試薬濃度が重要な制御因子となる。これらの因子がスズ(IV)-5-Br-PAPS錯体の保持時間に及ぼす影響をFig. 4に示す。溶離液中の

メタノール分率が増加するに従って、スズ(IV)錯体の保持時間は減少した。一方、イオン対試薬として添加した臭化テトラブチルアンモニウム(TBA-Br)は、スズ(IV)錯体の保持にはほとんど影響を及ぼさなかった。スズ(IV)錯体とソルベントフロントとの重なりを考慮して、最適条件をメタノール分率 55 wt%, TBA-Br 濃度 0.5×10^{-2} mol/kg と決定した。Fig. 3 は最適条件により得られたクロマトグラムであり、この条件においてスズ(IV)錯体は鋭いピークを与えた。

バナジウム(V)および銅(II)錯体のピークはスズ(IV)錯体のピークに若干重なる。このため、これらの元素の共存は、スズ(IV)の定量を妨害する恐れがある。これについての詳細は、3・4 で述べる。一方、配位子である 5-Br-PAPS のピークはスズ(IV)錯体のピークから十分離れているので、定量を妨害することはなかった。

3.2 検量線, 検出限界及び繰り返し精度

ピーク高さに基づいて 10^{-8} から 10^{-6} mol dm⁻³ の範囲においてスズ(IV)の検量線を作成したところ、 10^{-7} から 10^{-6} mol dm⁻³ の範囲で検量線は、高い直線性を示した(相関係数 0.994)。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、測定液の濃度で 2.3×10^{-8} mol dm⁻³ となった。この値を鉄鋼分解の手順に従った場合の含有量に換算すると、2.7 μ g/g となる。鉄鋼試料換算の検出限界は、分解溶液の体積を減らすことにより、更に改善することができるものと考えられる。また、スズ(IV)の濃度 2.0×10^{-8} mol dm⁻³ の測定試料を 4 回注入した時の繰り返し精度は変動係数として 2.6% であった。

3.3 共存元素の影響とマトリクス分離

鉄鋼中のスズ(IV)の定量において、共存元素が及ぼす影響について検討した。結果を Table 1 に示す。ここでは鉄鋼認証標準物質 JSS シリーズにおいて、認証値が多く与えられている、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、マンガ、ン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム及びジルコニウムと主マトリクスである鉄について検討した。

検討した元素のうち、銅(II)、ニッケル(II)及びバナジウム(V)を除く全ての元素は 25 以上共存しても妨害を与えなかった。チタン(IV)は 5-Nitro-PAPS をプレカラムキレート試薬とする RP-HPLC において、スズ(IV)と同時に溶出することが報告されている²⁷⁾。しかし、チタン(IV)-5-Br-PAPS 錯体は、クロマトグラム上にはピークを与えず、スズ(IV)の定量を妨害することはなかった。これに対して、バナジウム(V)及び銅(II)はスズ(IV)錯体のピーク位置に近い保持時間で溶出するため、スズ(IV)と同濃度共存しても大きな妨害を与えた。ニッケル(II)はクロマトグラム上にピークを与えないものの、ニッケル(II)の共存によりソルベントフロント付近のベースラインの変動が大きくなり、スズ(IV)のピークに妨害を与えた。また、鉄(III)も 50 倍を

Table 1. Influence of diverse elements on the determination of Tin^{IV}.

Element	[element]/[Sn]*						
	0	1	2	5	10	25	50
Ni	100**	105	133	169	224	283	317
Co	100	-	-	-	-	99	89
V	100	116	144	163	225	245	211
Mo	100	-	-	-	-	-	96
Zr	100	-	-	-	-	-	99
Al	100	-	-	-	-	-	101
Cu	100	144	249	†	†	†	†
Nb	100	-	-	-	-	-	103
Mn	100	-	-	-	-	-	99
Cr	100	-	-	-	-	-	102
Ti	100	-	-	-	-	-	103
Fe	100	-	-	-	-	-	96

*: Concentration of Tin^{IV} in analytical sample solution is 5.0×10^{-7} mol dm⁻³.

** : Peak height of Tin^{IV} is normalized with the peak height of 5.0×10^{-7} mol dm⁻³ of Tin^{IV}.

† : The interference is too severe to measure the peak height of Tin^{IV}.

超えると妨害を与えるので、スズ(IV)の含有量が微量の場合には鉄鋼分解液を直接測定することは難しいものと考えられる。

以上の検討結果から、定量操作を行う前にスズ(IV)をあらかじめマトリクスから分離する必要があるものと判断し、そのための分離方法について検討した。ここではヨウ化物イオンを用いてベンゼンへ抽出後希硫酸で逆抽出する方法を用いた²⁹⁾。スズ(IV)は酸性条件下で、ヨウ化カリウムの共存によりヨード錯体 SnI₄ を形成する。SnI₄ は容易にベンゼンに抽出され、希硫酸溶液に定量的に逆抽出される。この条件において、銅(II)はヨード錯体としてわずかにベンゼンに抽出された。しかしながら、抽出された銅(II)の濃度は、HPLC 法の許容範囲内であった。一方、バナジウム(V)、ニッケル(II)及び鉄(III)はヨウ化物イオンが共存してもベンゼンには抽出されなかった。また、ヨウ化物錯体として抽出される可能性があり、かつ 5-Br-PAPS と錯体を形成する垂鉛(II)、鉛(II)及びカドミウム(II)はクロマトグラムにピークを与えなかった。ヨウ化物イオンもスズ(IV)-5-Br-PAPS 錯体のピークに影響を及ぼさなかった。このように、ヨウ化物抽出と HPLC 法とを組み合わせることにより、鉄鋼中のスズ(IV)を他元素の妨害なしに定量することが可能となった。

3.4 実試料への適用

鉄鋼標準認証物質である JSS 172-7 と NIST 1765 を測定手順に従って測定したクロマトグラムを Fig. 5 に示す。これらのクロマトグラムは Fig. 5 に示した典型的な 5-Br-PAPS 錯体のクロマトグラムと類似しており、共存元素のピークは見られなかった。このことはヨウ化物抽出と HPLC との組み合わせにより、鉄鋼中のスズの定量に対して有用であることを示している。

JSS 172-7 にスズは本法の定量限界以下しか含まれてい

Table 2. Analytical results and recoveries of Tin^{IV} 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	N.E.**	< LOD [†]	—	20	22.0±3.3 (n=3)	110
JSS 003-4	< LOD	< LOD	—	100	94.8±2.9 (n=3)	94.8
JSS 172-7	6.4±0.2 (n=6)	< LOD	—	20	19.6±3.3 (n=3)	98.0
JSS 168-7	54.8±1.6 (n=6)	66.4±4.7 (n=3)	65	N.E.		
NIST 1763	123±5 (n=6)	105±3.5 (n=3)	110	N.E.		
NIST 1765	20.4±0.9 (n=6)	19.8±3.9 (n=3)	20	N.E.		

* mean ± standard deviation (number of replicate)

** N.E.: Not examined

† < LOD: lower than determination of limit which is defined as 10 times of standard deviation (10σ)

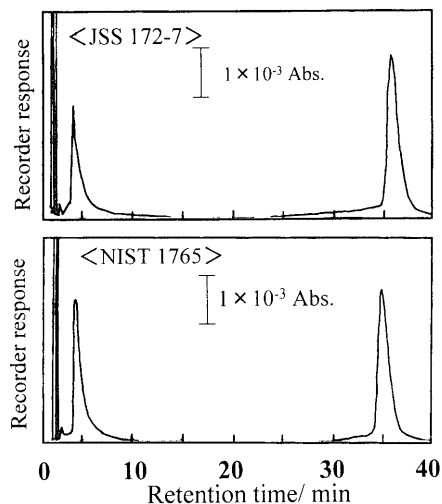


Fig. 5. Chromatogram obtained by analyzing CRMs of steel. HPLC conditions are the same as those in Fig. 3. Twenty ppm of tin is added to JSS 172-7 prior to analysis. The certified value of NIST1765 is 20 ppm.

ないので、ここではスズの含有量が20 ppmになるようにスズ(IV)標準溶液をあらかじめ添加して測定した。このときの回収率は98.0%であった。NIST1765はスズ以外にも多くの元素を含むものの、得られたクロマトグラムに妨害元素に起因するピークは見られなかった。

Table 2に鉄鋼標準認証試料を測定した結果と添加回収実験による結果を示す。認証値の与えられている試料では、認証値に近い満足できる定量結果が得られた。また、認証値の与えられていない鉄鋼標準認証試料において添加回収実験を行った。いずれの試料においても、良好な回収率が得られた。

4. 結論

プレカラム高速液体クロマトグラフィーを鉄鋼中のスズ

(IV)の定量に適用した。前段分離濃縮法としてヨウ化物を用いるベンゼン抽出法をHPLC法と組み合わせることにより、鉄鋼分解液中のスズ(IV)を精度良く定量することができた。本法の感度はICP-AESに匹敵することから、プレカラム高速液体クロマトグラフィーによる鉄及び鋼中のスズの定量法は原子スペクトル法を補完する方法になりうるものと考えられる。

GD-MSによるスズの測定データは、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。

文 献

- 1) H.Matsuoka, K.Osawa, M.Ono and M.Ohmura: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 255.
- 2) A.Toi, J.Sato and K.Kanero: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 850.
- 3) K.Ujimoto and M.Shimura: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 175.
- 4) T.Kobayashi, S.Hasegawa, S.Itoh, K.Ide, Y.Yamaguchi and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 86.
- 5) 製鋼工程管理分析の高速化と高感度化の研究, 日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会 製鋼工程管理分析の高速化と高感度化研究会編, 東京, (2001).
- 6) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 962.
- 7) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 694.
- 8) T.Tanaka, T.Sato and K.Omote: *Nippon Kagaku Kaishi*, (2001), 97.
- 9) JIS G 1226 (1994).
- 10) 鉄鋼化学分析全書 第6巻, 日本學術振興会製鋼第19委員会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1963), 144.
- 11) Y.Okada and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 900.
- 12) 四ツ柳隆夫, 星野 仁: 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, (1990), 73.
- 13) T.Yotsuyanagi and H.Hoshino: *Bunseki*, (1983), 556.
- 14) K.Robards, P.Starr and E.Patsalides: *Analyt.*, **116** (1991), 1247.
- 15) P.Wang and H.K.Lee: *J. Chromatogr. A*, **789** (1997), 437.
- 16) N.Uehara, K.Morimoto, T.Shimizu and Y.Shijo: *Chem. Lett.*, (1989), 411.
- 17) N.Uehara, Y.Annoh, T.Shimizu and Y. Shijo: *Anal. Sci.*, **5** (1989), 111.
- 18) Y.Shijo, N.Uehara, T.Kudo and S.Aratake: *Anal. Sci.*, **10** (1994), 951.
- 19) Y.Shijo, H.Sato, N.Uehara and S.Aratake: *Analyt.*, **121** (1996), 325.
- 20) N.Uehara, K.Fukuda and Y.Shijo: *Anal. Sci.*, **14** (1998), 343.

- 21) D.Horiguchi, M.Saito and K.Kina: *Anal. Sci.*, **1** (1985), 461.
- 22) Y.Yamaguchi, N.Uehara, I.Hiramatsu and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 267.
- 23) N.Uehara, K.Yamaguchi and T.Shimizu: *Anal. Sci.*, **17** (2001), 1421.
- 24) K.Uesawa, N.Uehara, K.Itou and T.Shimizu: *Bunseki Kagaku*, **50** (2001), 867.
- 25) N.Uehara, K.Nomoto and T.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 914.
- 26) M.V.Main and J.S.Fritz: *Anal. Chim. Acta*, **229** (1990), 101.
- 27) B.Chen and S.Inoue: *Nippon Kagaku Kaishi*, (2001), 567.
- 28) B.Chen, Q.Zhang, H.Minami, M.Uto and S.Inoue: *Anal. Lett.*, **33** (2000), 2951.
- 29) S.Nalini, N.Balasubramanian and T.V.Ramakrishna: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** (1995), 1145.