文 献

- (1) 千葉 実, 安藤 勉: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1203.
- (2) 千葉 実, 安藤 勉: 分析化学, **31**(1982), 179.
- (3) R.F.Coleman: Analyst, **87**(1962), 590.
- (4) 藤井 勲, 武藤 治夫, 三好 克彦: 分析化学, **13**(1964), 249.
- (5) W.F.Harris: Talanta, **11**(1964), 1376.
- (6) J.M.A.Lenihan: Nucleonics, **23**(1965), No.2, 65.
- (7) I.Fujii, K.Miyoshi, H.Muto and K.Shimura: Anal. Chim. Acta, **34**(1966), 146.
- (8) B.L.Twitty and K.M.Fritz: Anal. Chem., **39**(1967), 527.
- (9) R.van Grieken, A.Späccke and J.Hoste: Anal. Chim. Acta, **51**(1970), 151.
- (10) A.Adamek and F.Severa: Fyz. Cas., **21**(1971), 215; Chem. Abstr., **76**(1972), 80663a.
- (11) 千葉 実: 日本金属学会誌, **43**(1979), 947.
- (12) W.J.Youden: Anal. Chem., **19**(1947), 946.
- (13) 実験化学講座・第7巻, 界面化学, 丸善, 東京, (1956), 942,

日本金属学会誌 第46巻 第7号(1982)691-695

同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による フェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄中の硫黄定量*

斉 藤 守 正** 須 藤 恵美子***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 7 (1982), pp. 691-695

Determination of Sulfur in Ferroalloys, Iron Ores and Pig Irons by Isotope
Dilution-Spark Source Mass Spectrometry

Morimasa Saito** and Emiko Sudo***

The determination of sulfur in ferroalloy, iron ore and pig iron by the isotope dilution method using ^{34}S enriched sulfur, combined with spark source mass spectrometry, was studied. This method is based on a conventional gravimetric method. Samples are dissolved in nitric acid and hydrochloric acid containing potassium chlorate and the spike solution which is prepared by dissolving elemental ^{34}S in nitric acid, and potassium chlorate is added to the solution. In ferrosilicon and high carbon ferrochrome samples, those are fused with sodium carbonate or sodium carbonate and sodium peroxide. The resulting solution is evaporated to dryness. The salts are dissolved in hydrochloric acid, and metallic zinc is added to reduce ferric ions to ferrous ions. Barium chloride is added to the solution to precipitate sulfur as barium sulfate, and then the precipitate is filtered and ignited. The ignited residue is mixed with graphite powder and pressed into electrodes.

The method was applied to the determination of sulfur in the JSS, NBS and BCS standard samples, and the results with satisfactory precision and accuracy were obtained for the analyzed samples except for ferrosilicon samples. The poor precision for ferrosilicon sample seems to be due to the blank of sulfur from reagents (Na_2O_2 , etc.) used.

(Received January 25, 1982)

I. 緒 言

鉄鋼製造における合金鋼の主要添加剤であるフェロマンガン、フェロシリコン、フェロクロムなどのフェロアロイ、原材料である鉄鉱石、あるいは銑鉄中の硫黄含有量を知ることは重要である。

一般にフェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄中の硫黄定量は、迅速性にすぐれている燃焼・中和滴定法など機器的分析法が用いられているが、この方法は同種の標準試料を用いて測定される値を補正する必要がある。しかしながら、これらの金属の硫黄の標準試料に関しては燃焼法による硫黄の正確な定量を行うに十分適用できる信頼性のある標準試料が

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

* 1979年10月日本分析化学会に1部発表; 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法による金属中の不純物の定量(第2報)

整備されているとはいえないのが現状である。

フェロアロイにおける硫黄定量の基準分析法としてはフェロマンガ、フェロシリコンは化学量論的分析法による重量法が用いられている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし重量法は操作が煩雑であり、フェロマンガ、フェロシリコンのように硫黄が微量(0.01%以下)に含有される試料に対しては定量が困難であり、またフェロクロムは基準的分析法がないなど他の基準となりうる分析法の確立が要望されている。

鉄鉱石、銑鉄における基準分析法として、鉄鋼に準じ重量法が JIS に採用されているが⁽³⁾、この方法はフェロアロイの場合と同様、微量硫黄を含有する試料に対しては問題がある。また銑鉄には、基準的分析法として還元蒸留メチレンブルー吸光度法⁽⁴⁾が感度、精度ともよく最近用いられるようになったが、この方法による値と他の分析法との比較検討が要望されている。

著者らは、先に鉄鋼中の硫黄定量に硫酸バリウム沈殿重量法を利用した同位体希釈・スパークイオン源質量分析法を適用し精度よく定量できることを報告した⁽⁵⁾。この方法は一般的に用いられる方法ではないが、硫黄の絶対値を保証できる定量法の1つと考えられたので、本法を用いてフェロシリコン、フェロマンガ、フェロクロムなどのフェロアロイ、種々の鉄鉱石、および銑鉄などの試料に応用し良好な結果が得られたので報告する。

II. 実 験

1. 装置、試薬およびスパイク溶液

実験には AE1 MS7 二重収束型質量分析器、イオン検出には Ilford $\theta_2(2'' \times 10'')$ 乾板を用いた。スペクトル線の黒度測定には理学電機(株)製 CM-1A 型(観測スリット幅: 50 μm , 測定主スリット幅: 5 μm , スリット高さ 0.5 mm)マイクロホトメータを用いて行なった。

用いた試薬、塩酸、硝酸(SG1.42)、塩素酸カリウム、塩化バリウム、亜鉛(99.999%)、炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウムは小宗化学(株)製特級試薬である。過酸化ナトリウムは Merck 製、ふっ酸は東芝製特級試薬をそれぞれ用いた。

スパイク用濃縮 ^{34}S は Oak Ridge National Laboratory 製で、濃縮度約 85% のものである。スパイク溶液の作成は前報⁽⁵⁾と同じく、上記市販 ^{34}S (単体)を硝酸と塩素酸カリウムにて溶解した。スパイク溶液の硫黄濃度は 0.4 kg/ m^3 (mg/mL) のものを使用した。フェロシリコン試料の場合は、試料溶解にアルカリ融解する関係上多量のスパイク溶液を添加するとけい酸が凝固するので高濃度 1 kg/ m^3 (mg/mL) のスパイク溶液を使用した。スパイク溶液の添加量は測定される ^{34}S と ^{32}S との同位体存在比が 1 になる量に設定し希釈による誤差を最小にした。またフェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄試料とも共存元素の ^{34}S と ^{32}S のスペクトル線への影響はない。

2. 実験方法

(1) フェロアロイ

フェロマンガの場合の硫酸バリウム沈殿生成条件は JIS 重量法に準じた⁽¹⁾。ただし、本法は重量法のように絶対量を求める方法でないので洗浄その他簡略化した。試料約 5 g にスパイク溶液を添加後、塩素酸カリウム 1 g と硝酸 50 cm^3 を加えて溶解する。必要があれば加熱する。加熱乾固後、温度 383 K (110°C) で約 1.8 ks (30 min) 間加熱する。冷却後、塩酸 30 cm^3 を加え塩を加熱溶解しシロップ状になるまで加熱蒸発する。塩酸 10 cm^3 と水 25 cm^3 を加えて加熱した後、ろ紙 5 種 B と少量のろ紙バルブを用いてろ過し、塩酸 (2+100) で 2 回洗浄する。ろ液と洗液とを一緒にし、加熱し 30 cm^3 にして亜鉛約 5 g を加え、333~343 K (60~70°C) の温度に保って第 2 鉄を第 1 鉄に還元する。ろ紙 5 種 C を用いてろ過し、塩酸 (1+99) 70 cm^3 で洗浄した後、333~343 K の水浴上で加熱し、かきまぜながら塩化バリウム溶液 (10%) を 10 cm^3 加え、この温度で 7.2 ks (2 h) 保ち、さらに室温にて 1 夜間放置する。ろ紙 5 種 C を用いてろ過し、熱水で 1 回洗浄する。洗浄後、ろ紙と共に白金のつばに移し、徐々に加熱、1073 K (800°C) の温度にして強熱灰化する。灰化物をメノウ乳鉢に移し、細かく粉碎した後高純度黒鉛粉末 (National Carbon Co. 分光分析用、ペレット用 (SP-11) 約 200 mg を加え、プラスチック製容器にタングステン製ボールと共に入れ、Spex のミキサーミル (No. 8000) にて約 900 s (15 min) 間 (2 回に分ける) 混合する。混合物を ϕ 約 2.5 mm の穴のあいたポリエチレンスラグに入れ、AE1 製サンプルモールドによって電極を 2 本作成する。

質量分析の測定条件は主スリット 120 μm 、スパーク電圧約 40 kV、パルス繰り返し数 10~300 Hz、パルス幅 25 μs 、イオン加速電圧 20 kV である。露出量は 3×10^{-10} C、 1×10^{-9} C の 2 種類を繰り返し測定する。乾板の現像は ID-13、293 K (20°C) で 180 s (3 min) 行い、定着はフジフィックス定着液を使用し 300 s (5 min) 間行う。水洗は 1.8 ks (30 min) 間行なった後、自然乾燥する。

^{32}S と ^{34}S の同位体のスペクトル線の相対強度計算には ^{194}Pt と ^{196}Pt の同位体を用いる Churchill 2 線法⁽⁶⁾によって求めた。定量計算式および計算に必要な天然硫黄、スパイク用濃縮 ^{34}S の同位体存在度の値は前報の値を用いた⁽⁵⁾。

フェロクロム試料の場合、低炭素フェロクロムと高炭素フェロクロムとでは試料溶解法が異なるので低炭素フェロクロムと高炭素フェロクロムとに分けて実験操作を下記に述べる。

低炭素フェロクロム約 5 g を塩素酸カリウム 1 g と硝酸と塩酸 (1+4) の混酸 60 cm^3 を加えた後、スパイク溶液を添加、加熱溶解する。この混酸で溶解しない場合は硝酸と塩酸 (1+6) の混酸で溶解する。溶解後さらに加熱を続け蒸発乾固し、423 K (150°C) の温度にして 1.8 s 間加熱する。

冷却後、塩酸(1+1)30 cm³を加え可溶性塩類を溶解し、残さをろ紙(5種Aにろ紙パルプを加えたもの)を用いてろ過し、塩酸(2+100)で2回洗浄する。その後の操作はフェロマンガンの準じて操作する。

高炭素フェロクロムは上述の混酸では溶解しないのでアルカリ融解する。すなわち、試料3gを白金るつぼ中で硝酸ナトリウムと無水炭酸ナトリウムの融解合剤(1+10)20gで融解する。冷却後、塩酸(1+1)および水で融解物を溶解し、スパイク溶液を添加する。加熱蒸発し液量を10 cm³とし、塩酸(1+1)30 cm³を加え加熱後、ろ紙5種Aを用いてろ過する。塩酸(2+100)で2回洗浄した以後の操作、質量分析の測定条件、計算方法はフェロマンガンの準じて行なう。

フェロシリコンの場合の実験操作はJIS重量法⁽²⁾に準じて行なった。すなわち、試料2gをニッケルるつぼ(50 cm³)に入れ、炭酸ナトリウム12gを加えてふたをし予備融解する。放冷後、過酸化ナトリウム8gを加えて再び融解する。冷却後、温水約200 cm³を加えて溶解し、るつぼは温水で洗って取り出す。約300 s間煮沸してろ紙(5種B)を用いてろ過し、温水酸化ナトリウム溶液(1%)で3回洗浄する。スパイク溶液を添加後、かきまぜながら塩酸60 cm³を徐々に加え、水浴上で蒸発乾固し、放冷後残さを塩酸で湿し、再び水浴上で蒸発乾固した後、約393 Kの温度で約3.6 ks(1 h)加熱する。以後の操作は洗浄などを簡略する以外はJIS重量法と同じであるのでJISおよびフェロマンガンの実験操作を参照する。

(2) 鉄 鉱 石

鉄鉱石試料はJIS重量法⁽³⁾に準じた。試料の前処理は鉄鉱石分析方法通則によった⁽⁷⁾。恒温乾燥後、試料5gを塩素酸カリウム1gを加え、水少量を添加、十分に振りまぜスパイク溶液を加えた後、硝酸と塩酸(1+4)の混酸を加え、徐々に加熱して溶解する。溶解後、約423 Kのサンドバス上で蒸発乾固する。冷却後、塩酸10 cm³を加え再び150°Cの温度で蒸発乾固し、引き続き1.8 ks間加熱する。塩酸10 cm³を加えて静かに加熱し可溶性塩を溶解し、水約25 cm³を加え1.2 ks間煮沸する。ろ紙5種Cを用いて不溶解残さをろ過し、塩酸(2+100)で2回洗浄する。不溶解残さ中に硫黄が含む場合はアルカリ融解する(JIS法参照⁽³⁾)。それ以後の操作はフェロマンガンのときと同じである。

(3) 鉄 鉄

鉄鉄試料の場合は、鉄および鋼の硫黄定量の重量法⁽⁴⁾に準じて行なう。すなわち、試料5gに硝酸と塩酸(1+1)の混酸50 cm³と塩素酸カリウム1gを加え、スパイク溶液を添加後、徐々に加熱して溶解する。溶解しない残渣は炭酸ナトリウムと硝酸ナトリウム(10+1)の融解合剤に融解する以外はフェロマンガンの、鉄鋼の場合⁽⁵⁾と同じであるのでそれを参照する。以後質量分析用試料作成などはフェロマンガンの準じる。

III. 結果および考察

1. 試薬類の硫黄空試験

試料の溶解に使用した塩酸、硝酸などの試薬中に硫黄がわずかにあるが含有し、0.003%以下の硫黄を含有する試料に対しては定量値に影響を与える。塩酸、硝酸、塩素酸カリウム、亜鉛、それに電極支持体である黒鉛粉末については検討済みであるので⁽⁵⁾、フェロアロイ、鉄鉱石、鉄鉄試料の溶解に用いる上述以外の試薬について検討した。検討した試薬は、硝酸ナトリウム、無水炭酸ナトリウム、過酸化ナトリウムで、溶解のさいの使用量に対して同位体希釈法を用いてブランク値を求めた。その結果をTable 1に示す。硝酸ナトリウム、無水炭酸ナトリウムには硫黄含有量は少ないが、過酸化ナトリウム(Merck製)は硫黄がわずかにあるが存在した。過酸化ナトリウムはフェロシリコン試料の溶解に用いられるが、フェロシリコンは硫黄含有量が微量であるのでその試薬の影響があると考えられる。実際の定量計算にはこれら試薬からの硫黄ブランク値を差引いて定量値を求めた。

Table 1 Determination of blank values of sulfur in reagents used.

Materials	$\bar{x}$ (μg), (n=6)	σ (μg) ***
NaNO ₃ * (2g) + Na ₂ CO ₃ * (20g)	2.3	0.31
Na ₂ O ₂ * (8g) + Na ₂ CO ₃ * (12g)	7.1	1.9
Na ₂ CO ₃ * (3g) + Hf** (5 cm ³)	0.21	0.07

* Special grade (Koso Chemical Co)

** Special grade (Toshiba Elec. Co)

*** Standard deviation

2. 定量結果

(1) フェロアロイ

フェロマンガンの硫黄定量の検討は、日本鉄鋼協会標準試料JSS 701-1とNBS 68Bの2種類を用い、その結果をTable 2に示す。Table 2から分かるように、本法による値は標準値とかなりよい一致を示しているが、JSS 701-1の試料では本法による値は標準値より少し高い値が得られ、これに対してNBS 68Bの試料では標準値より少し低い値が得られた。これは標準値の決定方法が異なったための差と考えられる。しかし、フェロマンガンの標準試料は少ないので異なった値が得られる原因は明らかにできなかったがさらに多くの試料について比較検討が必要であろう。本法による精度は独立6回測定して変動係数で3.9%以内であった。

フェロクロムの検討には、低炭素フェロクロムJSS 730-1(C: 0.074%)とBCS 203-2(C: 0.027%)を、高炭素フェロクロムJSS 731-1(C: 7.80%)とBCS 204-1(C: 4.56%)の4種類の標準試料を用いた。その定量結果をTable 2に示す。

低炭素フェロクロムに関しては、JSS 730-1の本法によ

Table 2 Analytical results of sulfur in ferromanganese, ferrochrome and ferrosilicon.

Sample	Certified value (%)	$\bar{x}(\%)^*$	c.v. (%)**	Note
Ferromanganese				
JSS701-1	0.007	0.0075 ₃	2.7 ₃	Mn : 76.62%
NBS68B	0.006	0.0053 ₈	3.9 ₀	Mn : 79.97%
Ferrochrome				
JSS730-1	0.007	0.0065 ₂	3.8 ₂	C : 0.074%, Cr : 62.7%
BCS203-2	(0.002~0.006)	0.0041 ₁	6.1 ₃	C : 0.027%, Cr : 71.7%
JSS731-1	0.026	0.029 ₅	4.0 ₀	C : 7.80%, Cr : 61.5%
BCS204-1	0.03	0.034 ₀	5.2 ₅	C : 4.56%, Cr : 66.3%
Ferrosilicon				
JSS720-2		0.0034 ₅	8.0 ₂	Si : 76.90%
JSS720-3		0.0039 ₁	9.2 ₀	Si : 75.94%

* Average of 6 determinations ** Coefficient of variation

る定量結果は 6 回独立に測定して 0.0065₂%, 精度は 3.8₂% で標準値 0.007% とよい一致を示した。また, BCS 203-2 の試料に対しては硫黄定量値は 0.0041₁(%), 精度は 6.1₃(%) であった。BCS 203-2 の試料の精度が悪い原因は試料の偏析によると思われる。

高炭素フェロクロムに関しては, JSS 731-1 の試料では標準値 0.026% に対し本法による値は 6 回独立に測定して 0.029₅(%), 4.0₀(%) 精度であり, 本法による値が幾分高い値を示したが, BCS 204-1 の試料では標準値 0.03% に対して本法による値は 0.034₀(%), 精度 5.2₅(%) であり, 両者はかなりよい一致を示したが本法が少し高い値を示す。このように試料によって異なった傾向を示した原因は, 各国の標準値決定方法の差とも考えられ, またフェロクロム中の硫黄定量に用いられる燃焼・中和滴定法⁽⁸⁾は完全に試料が燃焼され 100% 硫黄が回収されることを前提にした方法であり基準的分析法とはいえないためとも考えられ, さらに詳しいことは多くの試料を比較検討する必要がある。

フェロシリコン中の硫黄定量は燃焼法, 重量法が JIS に規定されているが⁽²⁾, 実際には燃焼しにくい試料があり, 燃焼法で定量するのは困難である。重量法も硫黄含有量が微量(0.005% 以下)であるので定量がむずかしい。本法は感度が高い方法であるのでフェロシリコンのような試料でも定量できる。検討した試料は日本鉄鋼協会標準試料 JSS 720-2, 720-3 である。その結果を Table 2 に示す。JSS 720-2 と JSS 720-3 の各試料に対して 0.0034₅(%), 精度は 8.0₂(%) と 0.0039₁(%), 精度は 9.2₀(%) であった。フェロシリコンの場合精度が比較的悪いが, これは試料偏析のみならず, 使用した試薬過酸化ナトリウムによる硫黄のブランクの影響が大きいためと考えられる。さらに精度よく定量するには試薬からのブランクを下げる必要がある。

(2) 鉄 鉱 石

鉄鉱石の標準試料について検討し得られた定量結果を Table 3 に示す。用いた試料は日本鉄鋼協会標準試料 JSS 801-3(Indian hematite), JSS 800-3(Rompin hematite),

Table 3 Analytical results of sulfur in iron ores.

Sample	Certified value (%)	$\bar{x}(\%)^*$	c.v. (%)**
JSS801-3 (Indian hematite)	0.006	0.0062 ₄	5.2 ₀
JSS 800-3 (Rompin hematite)	0.074	0.073 ₈	4.1 ₂
JSS820-1 (Roberiver)	0.027	0.029 ₇	9.0 ₆
JSS850-3 (Marcona pellet)	0.018	0.018 ₆	5.3 ₀
JSS851-2 (Sintered)	0.014	0.013 ₈	4.2 ₅
BCS175-1 (Liberian)	0.034	0.034 ₇	4.9 ₄

* Average of 6 determinations

** Coefficient of variation

JSS 820-1(Roberiver), JSS 850-3(Marcona pellet), JSS 851-2(Sintered), それに BCS 175-1(Liberian)である。Table 3 に示すように JSS 820-1 の試料を除いて本法による値は標準値と非常によい一致を示した。精度も 6 回独立に測定して変動係数にして 6% 以内であった。

JSS 820-1 の試料に関しては本法による値が標準値より高い値を示し, また精度も悪い結果が得られた。この原因は明らかでない。

(3) 鉄 鉄

鉄鉄中の硫黄定量は, 鉄鋼試料に準じて行うことになっている。しかし燃焼法では完全に硫黄が回収されない場合があり⁽⁹⁾, また重量法では白鉄試料の場合炭素の影響があるといわれ, 影響をとり除く操作を必要とする⁽¹⁰⁾。最近ではメチレンブルー吸光度法が基準分析法として用いられるようになったが, この方法による値と比較検討をかねて本法を用いて鉄鉄のみならず鉄鉄についても検討した。その結果を Table 4 に示す。試料は日本鉄鋼協会標準試料 JSS 110-4, JSS 112-3, JSS 110-6, JSS 102-3, S-31, NBS 341(Ductile), NBS 7 g, NBS 82 a (Ni-Cr cast), NBS 3 (White) である。本法による値は標準値とよい一致あるいは幾分高値を示す傾向があった。鉄鋼試料では本法による

Table 4 Analytical results in pig iron and cast iron.

Sample	Certified value (%)	$\bar{x}$ (%) *	c. v. (%) **	Note
JSS102-3	0.024 ₆ ***	0.025 ₁	3.1 ₃	Ni-Cr cast White Ductile
JSS110-4	0.041	0.043 ₉	5.9 ₆	
JSS110-6	0.033	0.034 ₅	3.5 ₂	
JSS112-3	0.022	0.020 ₉	5.5 ₀	
S-31	0.010 ₉ ***	0.011 ₉	3.9 ₃	
NBS7g	0.060	0.063 ₂	4.0 ₆	
NBS82a	0.102	0.108	4.0 ₃	
NBS3	0.090	0.087 ₆	3.4 ₇	
NBS341	0.007	0.007 ₂	4.2 ₁	

* Average of 6 determinations

** Coefficient of variation

*** Values obtained by the absorptiometric method by Methylene Blue

値は標準値より低値を示す傾向があったが、銑鉄などの試料はその逆の傾向があった。鉄鋼試料では燃焼法の基準値の取り方に問題があったが、銑鉄試料の場合は燃焼法によると一般に燃焼時に試料が飛び散るおそれがあり、助燃剤が問題になっているが、そのための低値とも考えられる。精度は JSS 110-4, JSS 112-3 試料以外は 5% 以内であった。上記 2 種類の試料の精度が悪いのは試料の偏析のためと考えられる。

IV. 結 論

フェロマンガ、フェロクロム、フェロシリコンのフェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄中の硫黄定量を硫酸バリウム沈殿重量法を利用した同位体希釈・スパークイオン源質量分析法により検討し、次の結論を得た。

フェロアロイに関しては正確さ、精度ともかなりよい値が得られ、標準値と比較検討し良好な結果が得られた。し

かしフェロシリコンに関してははじめて硫黄量を明らかにすることができたが、使用した試薬(融解合剤)の硫黄フランクの影響があり精度は 6 回測定に 8~9(%)と悪かった。さらに精度をよくするには試薬からのフランクの影響を小さくする必要がある。本法はその他のフェロアロイ、たとえばフェロニオブ、フェロバナジウム、フェロタンングステン中の硫黄定量に応用できる。

鉄鉱石試料に関しては本法による値は JSS 820-1(Rober-iver)を除いて標準値とよい一致を示した。

銑鉄試料に関しては本法による値は標準値と一致あるいは幾分高い値を示す試料が多かった。これは燃焼法の燃焼時に問題のためとも考えられ、さらに多くの試料について検討する必要がある。

本法は一般的方法とはいえないが、原理的には正確さの高い方法と思われ、精度向上の検討を行うことにより基準分析法のすぐれた一つとなりうると思われる。

文 献

- (1) JIS G1311(1974).
- (2) JIS G1312(1977).
- (3) JIS M8217(1971).
- (4) JIS G1215(1980).
- (5) 齊藤守正, 須藤恵美子: 分析化学, **30**(1981), 281.
- (6) J.R.Churchill: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**(1949), 653.
- (7) JIS M8216(1971).
- (8) JIS G1313(1978).
- (9) 広門 勉, 大田修明, 藤村正信, 後藤能紀, 原田芳文, 三浦弘行: 福岡県金属工業試験場研究報告, 1977(1979), 110.
- (10) 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 小谷直美, 正藤武: 鉄と鋼, **64**(1978), 631.