分離・濃縮法を用いた吸光光度法

高 田 九二雄

1. は じ め に

吸光光度法は、1960年代には、定量性の良い高感度分析法として微量元素の殆どの定量に広く使われていた。典型的な例として、精製鉄の純度を定めるために定量した鉄中の36元素のうちの31元素を吸光光度法で定量した報告⁽¹⁾がある。しかし、吸光光度法は溶液中のイオンや分子の化学反応に基づく分析法であるため、化学的性質が類似した他のイオンや分子の影響を受ける傾向が強い。したがって、その影響を除去するために、定量元素を共存元素から分離する⁽²⁾⁽³⁾ことや共存元素の反応性を遮蔽するための試薬添加(マスキング)などが研究されてきた。これらにより分析の正確さおよび検出限界が改善され、更に、分離に伴う定量元素の濃縮により測定の高感度化がはかれる。しかし、その一方で、分析操作が煩雑になり、長時間を要するようになるため、これらに見合った分の分析操作の知識と習熟が必要とされる。

1970年代になると、試料処理操作が簡便な化学炎原子吸光法が高感度分析法として普及し、多くの元素が吸光光度法に代わってこの方法で定量されるようになった。1980年代には、化学炎原子吸光法に比べ、更に、操作性の良いICP発光分光法が化学炎原子吸光法で定量できる元素はもちろん感度が悪い元素も定量できるため広く使用されるようになった。その後、黒煙炉原子吸光法やICP質量分析法などが更に高感度な分析法として使われるようになってきたが、定量性の問題や装置の高価格の点などから実用範囲が限られている。

しかし、上記のような高感度分析装置があるにもかかわらず

ず、鉄の特性を良くするために精錬で除去する必要があるP, Si, N, および鉄鋼の機械的特性を改質するために添加されるBなどは未だに吸光光度法で定量される場合が多い。これは、化学炎原子吸光法や黒煙炉原子吸光法およびICP発光分光法では測定感度が悪いことや共存元素の影響が大きいなどの理由からである。そして、吸光光度法については、分離・濃縮やマスキングなどによる高感度化の研究のみならず、高感度発色試薬の開発⁽⁴⁾、長光路吸収管の使用⁽⁵⁾、吸光の微分シグナルの測定⁽⁶⁾による高感度化の研究、並びにフローインジェクションの検出法への応用⁽⁷⁾等が検討されている。

本報告では、B, P, Siなどを吸光光度法によって定量する場合の基本操作である分離や濃縮について検討した結果を述べる。これらの元素は化学的分離操作で共存元素(定量元素に対して、 $\sim 10^8$ 倍共存)から特異的に分離できるため、ここでは、その分離操作の時間を短縮することおよび種々の試料に同一の分離操作法を適用することを目指とした。分析試料としては、高純度の鉄、銅、ニッケルおよびクロム、並びに鉄鋼やその他の試料である。表1に、本研究所において分離-吸光光度法で定量するために検討した元素および分離・濃縮法など⁽⁸⁾⁻⁽²¹⁾を示す。

2. 分離・濃縮と定量

(1) ほう素

微量のほう素は、一般にほう酸メチル(ほう酸とメタノールの脱水反応でできたエステル)にして蒸留分離し、吸光光度法で定量⁽²²⁾⁽²³⁾する場合が多い。しかし、蒸留分離・留出

東北大学助手；金属材料研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

Spectrophotometry with Separation and Concentration; Kunio Takada (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: spectrophotometry, separation, concentration, boron, phosphorus, silicon, nitrogen

1993年12月27日

表1 吸光光度法による定量元素と前処理操作としての分離・濃縮法並びに検出限界.

定量元素	分離・濃縮法	吸 光 光 度 法	試 料	試料量 (g)	分子吸光係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	定量下限 ($\mu\text{g/g}$)	文献
ほう素	ほう酸メチル迅速蒸留 分離 ⁽⁸⁾	クルクミン-4-メチル-2-ペンタノン抽出	高純度鉄, ジルカロイ	0.5	1.65×10^4	0.048	(9)
		クルクミン-メタノール希釈	高純度鉄, クロム, ニッケル, 銅	1	1.76×10^4	0.04	(10)
		クルクミン-メタノール・水希釈	高純度鉄	0.5~1	1.62×10^4	0.02	(11)
		アゾメチン H	鉄鋼	0.5	9.4×10^2		(12)
りん	水酸化ベリリウム共沈 分離	モリブドリル酸青	鉄鋼	1			(13)
			高純度鉄, クロム, ニッケル, 銅, Cr 鋼	1	2.8×10^3	0.2 ₃	(14)
		モリブドリル酸-マラカイトグリーン モリブドリル酸-ブリリアントグリーン	高純度鉄	1	1.2×10^4 8.2×10^3	0.19 0.38	(15)
	フローテーション	モリブドリル酸青-マラカイトグリーン	高純度鉄	0.2	2.9×10^4	0.15	(16)
けい素	四ふっ化けい素気化 分離	モリブドけい酸青	高純度鉄, Ga-As, ニッケル, Cr 鋼	0.1~0.2	2.4×10^3	0.9	(17)
窒素	アンモニアの水蒸気 蒸留	ビスピラゾン	鉄鋼	4			(18)
ひ素	水酸化ベリリウム共沈 分離後ひ化水素分離	モリブドひ酸青	高純度鉄	1	2.7×10^3	0.3	(19)
スズ	水素化物気化分離	フェニルフルオロン	鉄鋼	0.05~0.1	8.3×10^3	10	(20)
セリウム	ふっ化ランタン共沈 分離	o-トリジン	鉄鋼	0.2~1	3.26×10^3		(21)

液乾固に長時間を要するため、蒸留分離せずに試料を溶解後直接発色する方法⁽²²⁾、抽出⁽²⁴⁾や沈澱分離⁽²⁵⁾により共存元素から分離する方法も行われる。けれども、これらは共存元素の許容量の制約や妨害元素の除去が十分でない場合があるため定量下限が高くなるなど利用度が小さい。

これに対して、ほう酸メチル蒸留分離法はほう素にとって極めて特異的な分離法であり、試料の種類にかかわらず試料が溶液になればほう素を分離できる。そこで、長時間かかる蒸留・留出液乾固の時間短縮のために蒸留装置および操作を改良した。改良した迅速蒸留装置⁽⁸⁾を図1に示す。この装置におけるほう酸メチルの発生から吸収迄の基本操作は従来の蒸留装置の場合⁽²²⁾⁽²³⁾と同じであり、それは試料を硫酸-りん酸の混酸溶液にした後メタノールを加え、発生したほう酸メチルを水酸化ナトリウム溶液に吸収させると言うものである。しかし、従来の蒸留装置と異なる点は留出するほう酸メチルを冷やす冷却器が無いこと、吸収液を加熱する湯浴があることである。これらの装置での操作の比較を表2に示す。操作の違いは、加えるメタノール量、吸収液の水酸化ナトリウム濃度およびその温度、吸収液を乾固する場合に別容器に移すか否かである。従来は、吸収液を冷やさないとほう酸メチルの一部が損失すると考えられているが、吸収液を 363

K に加熱しておいてもほう素の回収率は定量的であった。ほう酸メチルのケン化(エステルがアルカリと反応し加水分解されて元のアルコールであるメタノールとほう酸のアルカリ塩になること)で生じたメタノールおよびほう酸メチルと一緒に蒸留されてくるメタノールは加熱された吸収液の水分とともに蒸発するため吸収液の容量は最初の 4 cm³ から増えずむしろ減少し、蒸留の終了時には 0.5 cm³ 以下になる。つまり、吸収液のアルカリ濃度が希薄にならず、ほう酸メチルのケン化が有効に進行する。0.5 cm³ 以下になった吸収液は、石英製蒸留フラスコを空のものに取り替えることで乾燥アルゴンが送り込まれるためほぼ 0.3 ks で乾燥する。このように、蒸留を始めてから吸収液が乾固するまで 1.5 ks で終了する。従来は吸収液を室温にしておくため蒸留とともに留出液がそのまま溜ること、蒸留後の吸収液を別容器に移し替えるため洗浄に使用したメタノールによって更に液量が増すことにより吸収液の乾固迄の時間がかかなり長くなる。改良した迅速蒸留装置では蒸留・乾固操作時間を大幅に短縮させることができた。

種々の試料中のほう素を迅速蒸留装置を用い同一操作で分離後、クルクミン-4-メチル-2-ペンタノン抽出吸光光度法⁽⁹⁾、クルクミン-メタノール希釈吸光光度法⁽¹⁰⁾⁽²²⁾⁽²³⁾、ク

図1 ほう酸メチルの迅速蒸留装置⁽⁸⁾.
 ① タイゴンチューブ.
 ② ポリプロピレン製分液ロート (100 cm³).
 ③ 石英製蒸留フラスコ (200 cm³).
 ④ 磁気攪拌子.
 ⑤ ホットプレート付磁気攪拌器.
 ⑥ 石英管.
 ⑦ 石英製吸収管.
 ⑧ 湯浴.
 ⑨ ヒーター.

ルクミン-メタノール・水希釈吸光光度法⁽¹¹⁾, 1-(サリシリデンアミノ)-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸(アゾメチン H)吸光光度法⁽¹²⁾で定量した結果を表3に示す.

ほう素の各測定法による分子吸光係数および定量下限を表1示す.

表3 ほう素の定量結果.

試料	認証値 (μg/g)	定 量 値			
		蒸留-クルクミン-4-メチル-2-ペンタノン抽出 ⁽⁹⁾	蒸留-クルクミン-メタノール希釈 ⁽¹⁰⁾	蒸留-クルクミン-メタノール・水希釈 ⁽¹¹⁾	蒸留-アゾメチン H ⁽¹²⁾
高純度鉄 JSS 002-1	0.7	0.73 ₄ (n=10)		0.7 0.7	0.7 0.8
高純度鉄 JSS 002-2	0.5	0.51 ₈ (n=11)			
低合金鋼 JSS 165-4	9			8.6 9.0	8.0 8.1
銅			0.04		
クロム			0.11		
ニッケル			0.40		
ジルカロイ JAERI Z-12	3.7	3.6 ₈ (n=9)			
モリブデン単結晶	1*				0.8 0.8

*: 蒸留-ICP 発光分光法による値

表2 ホウ酸メチルの迅速蒸留装置と従来型の蒸留装置の操作比較.

項目	迅速蒸留装置 ⁽⁸⁾	従来型蒸留装置 ^{(22) (23)}
試料	鉄の場合 0.5~1 g	鉄の場合 0.1~0.5 g
試料溶液性	硫酸-りん酸の混酸	硫酸-りん酸の混酸, 硫酸-硫アンの混合
冷却器	なし	約 283 K の水または 293 K 以下の水で冷却
メタノール量	35 cm ³	50~100 cm ³
蒸気の送	アルゴン	窒素, アルゴンまたは空気 (乾燥)
蒸留量	約 30 cm ³	約 30 cm ³
蒸留時間	1.2 ks	0.9~1.2 ks
吸収液濃度	水酸化ナトリウム溶液 (40 kg/m ³) 4 cm ³	水酸化ナトリウム溶液 (8 kg/m ³) 5 cm ³
吸収液温度	363 K	室温
蒸留後の吸収液量	0.5 cm ³ 以下に減少	約 35 cm ³
吸収液の乾固容器	吸収液容器をそのまま使用	吸収液容器から別容器に移し替える
吸収液の乾固時間	0.3 ks	加熱方法, 温度で異なる (2.4~7.2 ks)

(2) りん

鉄鋼や合金および各種金属中の微量りんの定量にはモリブドリン酸青吸光光度法^{(26) (27)}が感度良く一般に使われる. しかし, りんの含有率が更に ppm からサブ ppm オーダーになると主成分金属元素の影響が出るため, りんと主成分金属元素を分離する必要がある. 分離法としては共沈分離^{(13)-(15) (28) (29)}, 溶媒抽出^{(26) (27) (30) (31)}, イオン交換⁽³²⁾, メンブランフィルター捕集⁽³³⁾, フローテーション^{(16) (34)}などが使われる. しかし, 主成分元素が異なる毎に分離条件も変

わって来ることが一般的であるため、多くの分離操作法が必要となる。そこで、金属や合金の種類が変化しても微量りんをほぼ同一の操作で分離することを検討した。分離法は、EDTA 存在下でアンモニアアルカリ性でりんを水酸化ベリリウムと共沈分離する方法⁽¹³⁾⁽²⁶⁾である。分離条件のポイントは共存元素と EDTA の錯体を十分に生成させることであると考えられるため、EDTA 錯体生成時(約 0.9 ks 煮沸)の溶液の pH とりん共沈分離(アンモニアで pH 9.5~10.0)による回収率の関係を検討⁽¹⁴⁾した。測定はモリブドリン酸青吸光光度法である。その結果を表 4 に示す。主成分元素が無い場合および Fe, Ni, Cu の場合は pH による回収率の違いは認められないが、Cr では EDTA 錯体生成の最適 pH と言われる 3~5⁽³⁵⁾より小さい pH の方が回収率が良かった。しかし、pH が 2.5 より小さくなると EDTA そのものが析出し易くなるため、クロム金属および Cr を多く含む試料では pH 2.7 で、その他は pH 4.0 で EDTA 錯体を生成させた。そして、各種金属や合金について、EDTA 錯体を生成させる pH がやや異なるが、他は同一の操作でりんを水酸化ベリリウム共沈分離し、吸光光度法によって定量した結果を表 5 に示す。

表 4 りんの回収率に及ぼす金属-EDTA 錯体生成時の pH の影響。

pH	りんの回収率 (%)				
	主成分金属				
	無	Fe	Cr	Ni	Cu
1.5	100.8	98.0	99.5	99.7	99.4
2.0	101.0	98.1	98.7	100.3	100.3
2.5	101.5	99.4	98.9	101.2	100.3
3.0	100.3	100.6	98.5	101.5	100.1
3.5	100.8	101.0	96.7	101.3	100.1
4.0	100.8	100.7	95.8	101.1	100.2
4.5	101.3	99.8	93.7	101.2	100.7
5.0	99.2	99.5	81.8	99.7	100.2

P : 50.0 μg, 錯体生成は煮沸 0.9 ks で行う。

りんの測定の高感度化のためにモリブドリン酸-マラカイトグリーンなどのような三元錯体を生成させる方法が報告⁽³⁶⁾されている。この三元錯体をフローテーションにより共存元素から分離した後定量した値を合わせて表 5 に示した。

りんの各測定法による分子吸光係数および定量下限を表 1 に示す。

(3) ケイ素

各種金属材料中の微量けい素の吸光光度法はモリブドけい酸青法が広く使用⁽³⁷⁾⁻⁽⁴²⁾されている。しかし、更に少ない含有率のけい素に対しては主成分金属元素などによる影響がでるためそれらから分離する必要がある。けい素はふっ化水素酸と反応し四ふっ化けい素(SiF₄)として濃硫酸溶液から容易に遊離するため、この性質を利用した分離を検討した。使用した四ふっ化けい素発生装置⁽¹⁷⁾を図 2 に示す。試料溶液 10 cm³を反応管に分取し、これらに濃硫酸 20 cm³を加え、図 2 のようにセットする。注射器からふっ化水素酸(濃度 0.05 体積%)0.5 cm³を注入し、生成したヘキサフルオロけい酸(H₂SiF₆)にガス(酸素、窒素およびアルゴンのいずれでも良い)を吹き込むことで四ふっ化けい素として分離する。1.2 ks 間酸素を通気し四ふっ化けい素を吸収液(ほう酸溶液濃度 0.5 kg/m³)に吸収させ、モリブドけい酸青法で吸光度を測定する。各種試料に対し同一分離法を適用し、その中のけい素を定量した結果を表 6 に示す。

本法では分析のために溶解した試料 0.5~1 g のうちの 5 分の 1 を分取して四ふっ化けい素を発生させるため試料の無駄と定量下限が高くなることが指摘される。清川ら⁽⁴³⁾はこの欠点を改良し、溶解した試料 1 g の全量を用い、定量下限を改良した結果を報告している。

本法による分子吸光係数および定量下限を表 1 に示す。

(4) 窒素

窒素の化学分析法では窒素をアンモニアとして水蒸気蒸留

表 5 りんの定量結果。

試料	定 量 値 (μg/g)		
	水酸化ベリリウム共沈分離-モリブドリン酸青法 ⁽¹⁴⁾	水酸化ベリリウム共沈分離-モリブドリン酸マラカイトグリーン ⁽¹⁵⁾	フローテーション-モリブドリン酸マラカイトグリーン ⁽¹⁶⁾
高純度鉄 JSS 002-2*		2.0 ₃	2.0 2.1
高純度電解鉄		0.3 ₂ (n=6)	0.3 ₃ 0.3 ₆
クロム	0.5 ₉ (n=6)		
ニッケル	<0.2 ₃ (n=6)		
銅	1.5 ₈ (n=6)		
耐熱超合金 JSS 683-2**	6.0 ₄ (n=11)		
30Cr 鋼	7.6 ₃ (n=2)		

* : P 認証値 2 μg/g ** : P 参考値 8 μg/g.

図2 四ふっ化けい素発生装置⁽¹⁷⁾.
① ポリプロピレン製注射器.
②, ④ PTFE 製栓.
③ PTFE 製飛沫防止板.
⑤ PTFE 製反応管.
⑥ PTFE 製吸収管.

図3 アンモニアの水蒸気蒸留装置⁽¹⁸⁾.
① 水蒸気発生フラスコ.
② 蒸留フラスコ.
③ 冷却器.
④ 蒸留塔.

表6 けい素の定量結果.

試 料	定量値(μg/g)	
高純度鉄 JSS 002-1*	6.0	6.8
電 解 鉄	2.1	2.1
GaAs 単結晶	5.0	5.0
GaAs 多結晶	1.8	1.8
モンドニッケル	4.5	4.2

*: Si 認証値 5 μg/g.

法で分離する⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁷⁾ことが基本である. その蒸留効率を向上させるために改良した蒸留装置⁽¹⁸⁾を図3に示す. 改良のポイントは, 蒸留フラスコで発生したアンモニア蒸気が搬送される途中で冷やされ再び蒸留フラスコに逆戻りすることを防ぐためにアンモニア蒸気を通る蒸留塔の構造を三重管にしたことである. 中心の管は外部のフラスコからの水蒸気を蒸留フラスコに導入するためのものであり, 発生したアンモニア蒸気は熱い状態の中間の管を通り, 次に外側の管を通して冷却器に導かれる構造になっている. この装置による留出液量を 150 cm³ とすることで窒素は100%回収できた. そして 150 cm³ の蒸留に約 0.48 ks が必要であった.

(5) その他

ひ素, スズなどは, 水素化物-原子吸光法で高感度測定ができるため吸光光度法による定量の報告は少ない. しかし, 水素化物発生法は共存元素の影響を大きく受ける場合が多いため注意が必要である. そこで, ひ素については, 予めりんと同様⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾に水酸化ベリリウム共沈分離した後, 一緒に共沈するりんから更に分離するため水素化ひ素(AsH₃)を発生させ, それを過マンガン酸カリウム-モリブデン酸アンモニウム-硫酸の入った溶液に吸収させモリブドひ酸青吸光光度法で定量⁽¹⁹⁾した. この方法は, 予め水酸化ベリリウム共沈分離するためほとんどの共存元素から分離できる利点があり, 次段階の水素化ひ素発生操作が極めて容易に行える.

スズについては, JIS 法で用いられているヨウ化スズ抽出分離法⁽⁴⁸⁾に比較して操作し易い水素化物分離法でスズを分離・濃縮しフェニルフルオロン吸光光度法で測定した⁽²⁰⁾. 水素化物発生時に共存する Fe, Co, Ni, Cu の妨害を防ぐため酒石酸, アスコルビン酸, チオ尿素を添加した. この方法を鉄鋼中の数 10 μg/g オーダーのスズの定量に応用し良好の結果を得た.

鉄鋼精錬で脱酸や脱硫に使用されるセリウムを定量する方法を検討⁽²¹⁾した. セリウムは四価の状態では極めて強い酸化力を示し, o-トリジン(3,3'-ジメチルベンジジン)を酸化する. これによりo-トリジンが発色し吸光度測定ができる. 同じ作用は Mn(VII)や Cr(VI)なども示すが, セリウムを予めふっ化物として沈澱分離することでこれら元素を除去でき

た。セリウム以外の希土類元素は吸光測定に影響しなかった。

3. ま と め

各種試料中のほう素，りん，けい素，窒素などの吸光光度法のための分離・濃縮法を検討した。これらの元素は共存元素から極めて特異的に分離できるため，その分離操作法の時間を短縮すること，および種々の試料に対して同一の分離操作法を適用することを目標として実験した。その結果ほぼ初期の目標を達成できた。なお，硫黄も硫化水素として選択的に分離できる元素であるがここでは触れなかった。

以上の検討にもかかわらず，吸光光度法は一試料につき一操作で一元素の定量しかできないと言う分析時間および試料消費量の点から能率の悪さが伴うことは致し方無いことである。

微量元素分析の指導をいただいた本研究所の広川吉之助教授および微量元素の分析をされた本研究所技術部評価室分析班の皆様に感謝申し上げます。

文 献

- (1) 神森大彦：分析化学，**15**(1966)，1414；**16**(1967)，78，142.
- (2) 四ツ柳隆夫：分析化学における分離操作とその原理，分離精製技術ハンドブック，日本化学会編，丸善，(1993)，325.
- (3) Z. B. Alfassi and C. M. Wai: Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press, Boca Raton Ann Arbor London, (1992).
- (4) 井上貞信，宇都正幸：ぶんせき，**1993**，877.
- (5) 稲本 勇，千葉光一，井上 崇，角田欣一，赤岩英夫：材料とプロセス，**6**(1993)，1272.
- (6) H. Ishii, T. Odashima, Y. Kawamozon: Anal. Chim. Acta, **244**(1991)，223.
- (7) 酒井忠雄：ぶんせき，**1992**，549.
- (8) M. Hosoya, K. Tozawa and K. Takada: Talanta, **33**(1986)，691.
- (9) 石黒三岐雄，木村 仁：分析化学，**37**(1988)，498.
- (10) 石黒三岐雄，高田九二雄：日本分析化学第41年会講演要旨集(1992. 9)，50.
- (11) 竹内正邦，細谷 稔：分析化学，**37**(1988)，T92.
- (12) 細谷 稔，竹内正邦：分析化学，**35**(1986)，854.
- (13) 檀崎祐悦，細谷 稔，佐瀬正彦：分析化学，**32**(1983)，T28.
- (14) 板垣俊子，石黒三岐雄，高田九二雄：東北大学金属材料研究

- 所共通施設技術研究報告，**15**(1993)，47. 分析化学に投稿中.
- (15) 石黒三岐雄，細谷 稔，高田九二雄：分析化学，**40**(1991)，71.
 - (16) 戸沢浩一：東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告，**14**(1991)，71.
 - (17) 武山主郎，細谷 稔：分析化学，**33**(1984)，80.
 - (18) 細谷 稔，戸沢浩一，石黒三岐雄：分析化学，**28**(1979)，T1.
 - (19) 細谷 稔，石黒三岐雄：分析化学，**40**(1991)，263.
 - (20) 細谷 稔，今野栄行，武山主郎：分析化学，**32**(1983)，444.
 - (21) 今野栄行，武山主郎：分析化学，**32**(1983)，T41.
 - (22) JIS G1227-1992：鉄及び鋼中のほう素の定量方法.
 - (23) JIS H1670-1982：ジルコニウム及びジルコニウム合金中のほう素定量方法.
 - (24) 後藤秀弘，柿田八千代，高田九二雄：分析化学，**18**(1969)，52.
 - (25) 竹内正邦，武山主郎：分析化学，**32**(1983)，T66.
 - (26) JIS G1214-1992：鉄及び鋼中のりん定量方法.
 - (27) JIS G1323-1989：金属クロム分析方法.
 - (28) 吉川裕泰，岩田英夫，三角 武：分析化学，**38**(1989)，T134.
 - (29) 柳原 正，俣野宣久，川瀬 晃，小川春乃：分析化学，**10**(1961)，467.
 - (30) 猪熊康夫，蔵保浩文：分析化学，**34**(1985)，T170.
 - (31) 猪熊繁夫，土屋武久，磯村庄二：分析化学，**15**(1966)，1378.
 - (32) 吉野論吉：分析化学，**3**(1954)，121.
 - (33) 田口 茂，後藤克之：ぶんせき，**1989**，524.
 - (34) 志田惇一，岩淵範好，杉本 晃，松尾 力：分析化学，**32**(1983)，T129.
 - (35) 上野景平：キレート滴定法，南江堂，(1960)，247.
 - (36) 四ツ柳隆夫，星野 仁，五十嵐淑郎：ぶんせき，**1990**，283.
 - (37) JIS G1212-1981：鉄及び鋼中のけい素定量方法.
 - (38) JIS H1151-1976：ニッケル地金分析方法.
 - (39) JIS H1352-1972：アルミニウム及びアルミニウム合金中のけい素定量方法.
 - (40) JIS H1618-1973：チタン中のけい素定量方法.
 - (41) JIS H1660-1985：ジルコニウム及びジルコニウム合金中のけい素定量方法.
 - (42) JIS H1682-1976：タンタル中のけい素定量方法.
 - (43) 清川政義，山口仁志，長谷川良佑：分析化学，**42**(1993)，219.
 - (44) JIS G1228-1980：鉄及び鋼中の窒素定量方法.
 - (45) JIS H1621-1973：チタン中の窒素定量方法.
 - (46) JIS H1653-1991：ジルコニウム及びジルコニウム合金中の窒素定量方法.
 - (47) JIS H1685-1976：タンタル中の窒素定量方法.
 - (48) JIS G1226-1980：鉄及び鋼中のすず定量方法.

略 号

ICP：inductively coupled plasma，誘導結合プラズマ.

EDTA：ethylenediaminetetraacetic acid，エチレンジアミン四酢酸.

PTFE：polytetrafluoroethylene，四ふっ化エチレン樹脂.