ニッケル–ジメチルグリオキシム錯体の固相抽出とその鋼中ニッケルの原子吸光定量への応用

小熊 幸一^{*,*2}・泉 陽彦^{*}・櫻井 裕樹^{*2}・野呂 純二^{*2}

Solid-phase Extraction of Nickel Dimethylglyoximate Complex and Its Application to Determination of Nickel in Steel by Atomic Absorption Spectrometry

Koichi OGUMA, Takayasu IZUMI, Hiroki SAKURAI and Junji NORO

Synopsis : A solid-phase extraction method has been developed for the selective separation of nickel and applied to the determination of nickel in lead free-cutting steel. An appropriate amount of sample was dissolved in a mixture of hydrochloric acid, nitric acid, and hydrogen peroxide, and was finally prepared as a solution of 0.1 M tartaric acid–0.05 % dimethylglyoxime (DMG)–0.05 % Triton X-100 (pH 10). The sample solution was then passed through a column packed with polystyrene divinylbenzene copolymer resin to collect nickel as DMG complexes. Nickel complexes adsorbed on the column was eluted with 2 M hydrochloric acid and the effluent was evaporated to dryness. The residue was dissolved in 0.1 M hydrochloric acid and diluted to an appropriate volume with the same acid, followed by the determination of nickel by flame atomic absorption spectrometry. The present method was applied to the determination of nickel in a certified reference material JSS 519-1 (lead free-cutting steel, Japan Iron and Steel Federation) and $558 \pm 6 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n=3$) was obtained (certified value: $560 \mu\text{g g}^{-1}$).

Key words: nickel; dimethylglyoxime; steel; solid-phase extraction; atomic absorption spectrometry.

1. 緒言

ニッケルは常温できわめて安定な金属であり、鋼に添加すると強靱性が著しく増加するため、合金材料として重要な役割を果たしている¹⁾。近年、資源有効活用の観点から、スクラップの利用が拡大しつつある。製鋼において、ニッケルが含まれるスクラップ鋼を用いる場合には、それらから供給される炉内溶鋼中のニッケル含量を知り、追加量を決定するため迅速分析法が必要になってくる。おおよそ1980年前後から、鉄鋼製造現場の分析では鉄鋼試料の80~90%が固体試料を対象とする発光分析法および蛍光X線分析法でモニターされている²⁾。

非破壊分析法である発光分析法と蛍光X線分析法は迅速性において優れているが、測定試料の大きさ、形状、表面の仕上りの影響を受けやすいこと、検量線作成のためにマトリックスマッチングした標準物質を必要とすること、などの難点を有する³⁾。一方、溶液化した試料を対象とする湿式化学分析法は、迅速性には欠けるものの、発光分析法と蛍光X線分析法のもつ上記の問題が生じないため、標準的分析法として位置づけられるようになっていく²⁾。すなわち、発光分析法および蛍光X線分析法の分析値の信頼性は、湿式化学分析法により値付けされた標準物質を検量

線作成に用いることによって保証されている⁴⁾。このようなことから、例えば、Niの選択的湿式化学分析法の開発は、鉄鋼中に含まれる微量元素の正確な分析法の構築といった観点から重要なものと認識されている。

従来、鉄鋼中0.003~1.0% (m/m)のNiは、酸分解した試料溶液をそのまま用いてフレイム原子吸光法(FAAS)により定量することができる⁵⁾。しかし、この方法で検量線を作成する際、正確なNi含有率が知られている高純度Feによるマトリックスマッチングが不可欠である。一方、クエン酸をFe(III)のマスキング剤に用いるジメチルグリオキシム(DMG)吸光光度法がJIS規格⁶⁾に採用されている。しかしながら、Crを含む場合には二酸化二塩化クロムとして揮散させて除去するために長時間を要し、過塩素酸の取扱いは注意が必要である。さらに、DMGは鉄鋼中の含有量が0.1%以上のNiに対して、DMG重量法およびDMG沈殿分離エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム・亜鉛逆滴定法に古くから利用されている⁶⁾。

近年、環境負荷が少ない分離法として固相抽出法⁷⁾が注目されているが、DMGをNi(II)の固相抽出に用いた研究も報告されている。Aliら⁸⁾は、Ni(II)-DMG錯体をフローインジェクション分析システム内で形成させ、オクタデシルシリカのカラムに捕集し、硝酸を含むエタノールで溶離し

平成22年4月13日受付 平成22年7月7日受理 (Received on Apr. 13, 2010; Accepted on July 7, 2010)

* 千葉大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho Inage-ku Chiba 263-8522)

*2 (株) 日産アーク研究部 (Research Department, Nissan Analysis and Research Center)

て直接FAASのネブライザーに導入することを試みている。この方法は、クエン酸ナトリウムをFe(III)のマスキング剤に用いてNBS製特殊低合金鋼標準物質中のNiの定量に応用されている。しかしながら、エタノールの消費量が多いのが難点である。一方、Shemiraniら⁹⁾は、アルミナ粉末とドデシル硫酸ナトリウムからなるアドミセルにDMGを固定化し、この表面修飾したアルミナを充てんしたカラムをNi(II)の固相抽出に用いている。カラムに捕集されたNi(II)は、1 M硝酸で溶離回収しFAASで定量することができる。この方法はニッケルめっき液および水試料中のNiの定量に応用されている。なお、Eichrom Technologies (Darien, IL)は、DMGをポリメタクリル酸樹脂に担持した吸着剤をNickel Resinの名で販売している¹⁰⁾。この樹脂の用途は、放射性Ni核種の選択的捕集である。我々は、この吸着剤を用いてFe(III)とNi(II)の相互分離を試みたところ、Ni(II)の樹脂への吸着は定量的であるものの、酸による定量的な溶離回収が不可能であることを見だし、その使用を断念した。

本研究では、Niの高選択的分離法の開発を目的とし、塩基性溶液において生成するNi(II)-DMG錯体を疎水性樹脂に捕集することを試みた。その結果、非イオン界面活性剤Triton X-100の共存下で生成したNi(II)-DMG錯体は疎水性樹脂に定量的に吸着し、しかも希塩酸で定量的に溶離できることを見出した。さらに、酒石酸をFe(III)のマスキング剤として用いて鉄鋼中Niの分離法を確立し、FAASとの併用により鉛快削鋼中Niの高精度定量を達成した。

2. 実験

2・1 試薬

固相抽出の吸着剤として、ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体であるMCI-GEL CHP20P（粒径37~75 μm ，細孔径45 nm，三菱化学，以下CHP20Pと略）を用いた。

試薬は、市販特級品を使用した。水は蒸留後、イオン交換樹脂で脱イオンし、Milli-Q[®]超純水製造装置（日本ミリポア）により精製したものを使用した。

金属標準液(1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$)は、各金属の塩化物、硝酸塩、あるいは硫酸塩を希塩酸あるいは希硝酸に溶解して調製し、ポリエチレン瓶に保存した。実験の際には、これらを適宜希釈して使用した。

1% DMG溶液は、1.0 gのDMG（関東化学）を1%水酸化ナトリウムで溶解し、100 mLとした。

5% TritonX-100溶液は、5.0 gのTritonX-100 [オクチルフェノールポリ（エチレングリコールエーテル）_x，(Fulka)]を水で100 mLとした。

2・2 装置と器具

Ni(II)およびFe(III)の測定にはShimadzu AA-6500Fフレイム原子吸光装置（島津製作所）を用いた。測定条件を

Table 1. Experimental conditions of flame atomic absorption spectrometry.

Background correction	D ₂ lamp
Gas flow rate	
Acetylene	1.8 L/min
Air	15 L/min
Hollow cathode lamp current	12 mA
Wavelength	
Ni	232.0 nm
Fe	248.3 nm
Slit width	0.2 nm
Burner height	7 mm

Table 1に示す。

カラム分離の際は、内径15 mmのポリプロピレン製カラム（エコノパックカラム，バイオ・ラッド ラボラトリーズ）に0.8 gのCHP20Pを充てんし（樹脂柱高さ20 mm），カラム下端にタイゴンチューブとスクリーコックを取り付けて流速を1 mL min⁻¹に調節した。

2・3 操作

2・3・1 Fe(III)とNi(II)の相互分離

CHP20PカラムにpH 10とした0.1 Mアンモニア-0.1 M塩化アンモニウム-0.05% TritonX-100溶液 10 mLを流してコンデショニングした。200 mgのFe(III)と20 μg のNi(II)を含む溶液に、最終的に0.3 M酒石酸-0.05% DMG-0.05% Triton X-100となるように各試薬を添加した後、アンモニアでpH10に調整した試料溶液を水で30 mLとして約20分放置した。この溶液をCHP20Pカラムに負荷し、Ni(II)-DMG錯体を吸着させた。カラムに吸着していないFe(III)を除くため、コンデショニング溶液と同組成の溶液20 mL、続いて水10 mLでカラムを洗浄した。次いで、2 M塩酸 20 mLでNi(II)を溶離し、溶出液をほぼ蒸発乾固した後、0.1 M塩酸で20 mLとし、FAASにより測定した。

2・3・2 鉄鋼認証標準物質中のニッケルの定量

JSS 519-1（鉛快削鋼，日本鉄鋼連盟）約100 mgをはかり取り、(1+1)塩酸3 mL，硝酸0.2 mL，30%過酸化水素0.1 mLで加熱分解した後、乾固寸前まで加熱濃縮した。冷却後、少量の水を加え、不溶成分をろ別、(2+100)温塩酸でビーカーとろ紙を洗浄した。ろ液と洗液を合わせ、最終的に0.1 M酒石酸-0.05% DMG-0.05% Triton X-100溶液となるように各試薬を添加し、アンモニアでpH10に調整してから水で全容を40 mLとした。以後、上記と同様にカラムに負荷してNiを分離し、FAASにより定量した。なお、ここでは試料量が100 mgであるため、Fe(III)のマスキング剤の酒石酸の濃度を2・3・1項の場合より低い0.1 Mとした。

3. 結果と考察

3.1 分離操作の最適化

3.1.1 DMG濃度

20 μg の Ni(II) を含む溶液に最終的に 0.75% TritonX-100- $x\%$ DMG ($x=0.01\sim0.15$) になるように各試薬を添加した後、アンモニアで pH10 に調整し、水で全容を 20 mL とした。この溶液を 0.8 g の CHP20P を詰めたカラムに負荷し、20 mL の 1 M 塩酸で溶離し、回収した Ni を FAAS により測定した。

結果を Fig. 1 に示す。Ni の回収率は DMG 濃度の増大とともに増大し、0.04% 以上でほぼ 100% の回収率となった。よって、以後の実験では DMG 濃度を 0.05% とした。なお、試料溶液調製後、約 20 分放置してからカラム分離操作を行うと再現性が向上することが認められた。その理由として、20 μg の Ni(II) が DMG と反応して錯体を形成するために、この程度の時間を必要とするものと推測される。

3.1.2 pH

20 μg の Ni(II) を含む溶液に最終的に 0.05% DMG-0.75% TritonX-100 になるように各試薬を添加した後、アンモニアで pH を調整してから水で 20 mL の溶液とした。この試料溶液を 3.1.1 項と同様にカラムに負荷し、回収した Ni を FAAS により測定した。

その結果、検討した pH 範囲 (8~11) 内でいずれの pH でも定量的な回収を得ることができた。よって、以後の実験では、再現性のよかった pH 10 を選択した。

3.1.3 Triton X-100 濃度

予備実験の過程で、Ni(II)-DMG 錯体が疎水性樹脂 CHP20P に強く吸着され、希塩酸により定量的に回収するには大量の溶離液を必要とした (Fig. 2 参照)。そこで、塩酸の使用量を低減させる方法について考察した結果、試料溶液に界面活性剤を添加すれば CHP20P 樹脂表面の吸着力が弱まり、Ni(II)-DMG 錯体の溶離が容易になるものと推測するに至り、以下の実験を行った。

まず、界面活性剤として入手しやすい Triton X-100 を選び、その添加濃度の影響について検討した。すなわち、20 μg の Ni(II) を含む溶液の DMG 濃度を 0.05% に保ち、0.001~0.10% の濃度になるように必要量の TritonX-100 溶液を添加した後、アンモニアで pH 10 に調整し、水で全容を 20 mL とした。この溶液を 3.1.1 項と同様にカラムに負荷し、回収した Ni を FAAS により測定した。

その結果、Ni(II) の回収率は、Triton X-100 濃度が 0.01% 以下で 100% をわずかに下回ったが、0.025% 以上でほぼ 100% となった。よって、以後の実験では安全をみて 0.05% を選択した。

ところで、TritonX-100 の臨界ミセル濃度は約 0.016% である^{11,12)}。本研究では、この臨界ミセル濃度よりもはるかに低い 0.001% でも Ni(II) がほぼ定量的に回収されている。

Fig. 1. Effect of dimethylglyoxime (DMG) concentration on the recovery of nickel. Sample solution: 20 mL of 0.75% Triton X-100- $x\%$ DMG solution (pH 10) containing 20 μg of Ni(II). Column: 0.8 g of MCI-GEL CHP20P. Eluent: 20 mL of 2 M HCl.

Fig. 2. Elution behavior of nickel adsorbed on the column in the absence of Triton X-100. Sample solution: 20 mL of 0.05% DMG solution (pH 10) containing 20 μg of Ni(II). Column: 0.8 g of MCI-GEL CHP20P. Column rinsing solution: 0.1 M ammonia-0.1 M ammonium chloride solution (pH 10). Eluent: 2 M HCl.

したがって、本系では Ni(II)-DMG 錯体は TritonX-100 のミセルに取りこまれたのではなく、単に TritonX-100 により CHP20P 樹脂への吸着が弱められたものと推論できる。

そこで、カラムに TritonX-100 溶液を十分流して CHP20P 樹脂表面を TritonX-100 で飽和させてから、試料溶液に TritonX-100 を加えないでカラム操作を行ったところ、Ni(II) は定量的に捕集、回収できた。このことから、樹脂表面 (細孔を含む) に TritonX-100 が吸着し、そのために Ni(II)-DMG 錯体の樹脂への吸着が適度に弱められ、希塩酸による定量的回収が達成されたと考えられる。なお、カラムを TritonX-100 で飽和状態にしてから分離操作に用いると、Ni(II) を含む溶出液に TritonX-100 が混入し、溶出液の蒸発乾固の際に容器の底に析出して 0.1 M 塩酸による溶解が困難であった。したがって、以後の実験では試料溶液に TritonX-100 を添加することにした。その際、TritonX-100 濃度を 0.05% とすると、少なくとも 10 回連続で分離操作しても 2 M 塩酸溶出液中に TritonX-100 は認められなかった。

Fig. 3. Effect of the amount of MCI-GEL CHP20P resin packed in the column on the recovery of nickel. Amount of resin: $\triangle$, 0.5 g; $\square$, 0.8 g; $\diamond$, 1.0 g. Sample solution: 20 mL of 0.05% DMG–0.05% Triton X-100 (pH 10) containing 20 μ g of Ni(II). Column: x g of MCI-GEL CHP20P. Eluent: 2 M HCl.

Fig. 4. Effect of the hydrochloric acid concentration as an eluent on the elution of nickel. Sample solution: 20 mL of 0.05% DMG–0.05% Triton X-100 (pH 10) containing 20 μ g of Ni(II). Column: 0.8 g of MCI-GEL CHP20P. Column rinsing solution: 0.1 M ammonia–0.1 M ammonium chloride solution (pH 10). Eluent: 1 M ($\diamond$) or 2 M ($\square$) HCl.

3・1・4 樹脂量

20 μ gのNi(II)を含む溶液に最終的に0.05% DMG–0.05% TritonX-100になるように各試薬を添加した後、アンモニアでpH 10に調整してから水で全容を20 mLとした。CHP20Pの量の異なる各カラムに試料溶液を3・1・1項と同様に負荷し、溶離したNi(II)をFAASにより測定した。

結果をFig. 3に示す。樹脂量が0.5 g (内径 15 mm, 樹脂高さ 13 mm) では、溶離液量は少なくすむが、再現性が若干低下した。一方、樹脂量が1.0 g (内径 15 mm, 樹脂高さ 26 mm) では、再現性は良好であったが、溶離液量が増え、FAAS測定前の蒸発乾固の時間が長くなる不都合があった。したがって、溶離液量が適量で再現性が良好であった中間の0.8 g (内径 15 mm, 樹脂高さ 20 mm) を以後の実験に採用した。

3・1・5 溶離液

溶離液として塩酸を用い、その濃度の影響を調べた。結果をFig. 4に示す。1 Mでは溶離に要する液量が増えるので、溶離液体積が20 mLですむ2 Mを選択した。

なお、溶出液をそのままFAASに供するよりも、溶出液

Fig. 5. Elution behavior of iron. Sample solution: 30 mL of 0.3 M tartaric acid–0.05% DMG–0.05% Triton X-100 (pH10) containing 200 mg of Fe(III). Column: 0.8 g of MCI-GEL CHP20P. Column rinsing solution: 0.1 M ammonia–0.1 M ammonium chloride solution (pH 10).

をホットプレート上でほぼ蒸発乾固した後0.1 M塩酸にて20 mLとしてからFAAS測定すると、バックグラウンドが低下した。このバックグラウンド低下の理由は不明であるが、溶出液は0.1 M塩酸溶液としてFAAS測定に供することにした。

3・2 Fe(III)の溶出挙動

以上の最適条件下で、Fe(III)のみを含む試料溶液をカラムに負荷し、その溶出挙動を調べた。すなわち、200 mgのFe(III)を含む溶液に、最終的に0.3 M酒石酸–0.05% TritonX-100–0.05% DMG溶液となるよう各試薬を添加し、アンモニアでpH 10に調整し30 mLとした。この溶液をコンデショニングずみのCHP20Pカラムに負荷した。Fe(III)はカラムに吸着しないので、20 mLの0.1 Mアンモニア–0.1 M塩化アンモニウム溶液(pH 10)と20 mLの水で200 mgのFe(III)を定量的に回収することができた (Fig. 5 参照)。

なお、アンモニア性溶液によるカラム洗浄に続いて塩酸溶液を通液すると、カラム内で塩基・酸の混合が生じ、Ni(II)の溶離の初期段階で効率が悪くなる。そのため、溶離前に10 mLの水を流してから2 M塩酸溶液を流すことにした。

3・3 Fe(III)とNi(II)の相互分離

3・1節の最適化条件下で、Fe(III)とNi(II)との混合溶液をカラムに負荷し、両者の溶出挙動を調べた。結果をFig. 6に示す。Fe(III)は試料溶液負荷およびカラム洗浄の段階で定量的に回収でき、Ni(II)は溶離開始以前には流出しなかった。ただし、2 M塩酸 20 mLによるNi(II)の回収率が約110%となった。これは高濃度の鉄標準溶液中に不純物として微量のNiが含まれていたためと推察した。このことを明らかにするためにNiを含まない鉄のみの試料溶液を用いて一連の操作を行った。結果をTable 2に示す。予想通り、試薬ブランク値を補正すれば、NiがFeから定量的に分離されていることがわかる。

3・4 共存元素の影響

鉄銅に添加されていることの多い金属の影響を調べ、結

Fig. 6. Elution behavior of iron and nickel. Sample solution: 30 mL of 0.3 M tartaric acid–0.05% DMG–0.05% Triton X-100 (pH 10) containing 200 mg of Fe(III) and 20 μ g of Ni(II). Column: 0.8 g of MCI-GEL CHP20P. Column rinsing solution: 20 mL of 0.1 M ammonia–0.1 M ammonium chloride solution and then 10 mL of water. Eluent: 2 M HCl. $\diamond$, Fe(III); $\square$, Ni(II).

Table 2. Mutual separation of iron and nickel*.

Run	Metal	Added / μ g	Found / μ g
1	Fe(III)	2.00×10^5	1.99×10^5
	Ni(II)	0	2.0 ₆
2	Fe(III)	2.00×10^5	1.97×10^5
	Ni(II)	20.0	22.0 ₄

* In 30 mL solution of 0.3 M tartaric acid–0.05 % DMG–0.05 % Triton X-100.

Table 3. Effect of foreign ions.

Ion	Maximum tolerance*
Al(III)	100
Cu(II)	100
Mn(II)	100
Sn(IV)	100
Ti(IV)	100
Mg(II)	50
Pb(II)	50
Co(II)	25
Cr(VI)	25
Pd(II)	25

* Mass ratio at which the relative error is less than 5 % when 20 μ g of Ni(II) is determined.

果を Table 3 に示す。Ni(II) 1 ppm に対して、少なくともここに示した割合の金属を添加しても、Ni の回収率に対して 5% 以上の影響を与えなかった。Co(II)、Cr(VI) および Pd(II) に関しては 50 倍存在すると回収率が 5% 以上低下した。Co(II) と Pd(II) については、DMG と反応して DMG を消費して Ni(II)-DMG 錯体の生成を妨げるためと考えられる¹³⁾。また、多量の Cr(VI) は DMG を酸化し、その濃度を

Table 4. Determination of nickel in synthetic mixtures*.

Ni added / μ g	Ni found **/ μ g
0	1.9 ± 0.1
20.0	21.5 ± 0.4

* Fe 2.00×10^5 μ g, Mn 450 μ g, and Cr 390 μ g in 20 mL of 0.3 M tartaric acid–0.05 % DMG–0.05 % Triton X-100 (pH 10).

** average $\pm$ S.D. ($n = 3$).

Table 5. Determination of nickel in certified reference material*.

Sample taken / g	Found / μ g g ⁻¹	Certified / μ g g ⁻¹
$0.1027 \pm 0.0011^{**}$	$558 \pm 6^{**}$	560

* JSS 519-1 (lead free-cutting steel) provided by Japan Iron and Steel Federation. C 0.390 %; Si 0.250 %; Mn 0.700 %; P 0.012 %; Cr 0.120 %; Cu 0.105; Pb 0.097 %.

** average $\pm$ S.D. ($n = 3$).

低下させるためであると推測した。

3・5 鉄鋼模擬試料を用いた Ni(II) の分離定量

鉄鋼標準認証物質 JSS 519-1 (鉛快削鋼) の認証値にもとづき、含有率 1% 以上の元素で模擬試料を調製し、Ni(II) の分離を試みた。すなわち、200 mg Fe(III)、20 μ g Ni(II)、450 μ g Mn(II)、390 μ g Cr(VI) を含む溶液に、最終的に 0.3 M 酒石酸–0.05% DMG–0.05% Triton X-100 となるように各試薬を添加した後、アンモニア水で pH10 に調整し模擬試料溶液 20 mL とした。得られた結果を Table 4 に示す。Fe(III)、Mn(II)、Cr(III/VI) は洗浄段階までに定量的に回収でき、Ni(II) は溶離開始以前には流出しなかった。この場合も、2 M 塩酸 20 mL による Ni(II) の回収率が約 110% となった。これも 3・3 節と同様の理由であって、試薬ブランク値を補正すれば定量的な結果が得られていることがわかる。

3・6 鉄鋼認証標準物質中の Ni の定量

以上の結果にもとづき、鉄鋼認証標準物質 JSS519-1 (鉛快削鋼) 中の Ni の定量を行った。結果を Table 5 に示す。定量値は認証値とよく一致し、相対標準偏差 1.1% ($n=3$) と再現性も良好であった。

4. 結言

Ni を DMG 錯体として選択的に固相抽出する際、非イオン界面活性剤の TritonX-100 を添加することによって Ni の定量的溶離を達成した。さらに、本法を Fe と Ni の相互分離に拡張し、FAAS による Ni の測定を組み合わせ、鉄鋼標準認証物質 JSS 519-1 (鉛快削鋼) 中の Ni の定量に成功した。

本法は、Ni に高選択的な DMG を錯生成試薬に用いるも

ので、鉄鋼のみならず、さまざまな合金中のNiの定量に適用可能と期待される。また、有機溶媒を用いないことから環境負荷が小さく、環境調和型分析技術として優れている。

文 献

- 1) *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **10** (2005), 906.
- 2) 分析化学便覧改訂3版, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1981), 669.
- 3) T.R.Dulski: *Trace Elemental Analysis of Metals*, Marcel Dekker, New York, (1999), 53.
- 4) 石橋耀一: 化学分析・試験に役立つ標準物質活用ガイド, 久保田正明編著, 丸善, (2009), 131.
- 5) JIS G 1257-1994 鉄及び鋼-原子吸光分析方法.
- 6) JIS G 1216-1997 鉄及び鋼-ニッケル定量方法.
- 7) V.Camel: *Spectrochim. Acta*, **B58** (2003), 1177.
- 8) A.Ali, Y.Ye, G.Xu, X.Yin and T.Zhang: *Microchem. J.*, **63** (1999), 365.
- 9) F.Shemirani, M.Zamani and M.R.Jamali: *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **22** (2003), 55.
- 10) <http://www.eichrom.com/products/>
- 11) A.Helenius and K.Simons: *Biochim. Biophys. Acta*, **415** (1975), 29.
- 12) S.C.Goheen and R.S.Matson: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66** (1989), 994.
- 13) F.Feigl and V.Anger: *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier, Amsterdam, (1972), 325.