展 望

最近の鉄鋼化学分析法展望*

若 松 茂 雄**

Review on the Methods of Chemical Analysis for Iron and Steel

Shigeo WAKAMATSU

1. 緒 言

著者はさきに本誌¹⁾においてJISの鉄および鋼の分析方法²⁾に規定されていて、日常分析される機会の多い、C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Cu, W, V, Co, Ti, Al, As, Sn, B, N, Pb, Mg, Nb, Ta および Zr の 23 成分の化学分析方法について、その進歩の状況を報告した。

今回はそれ以外の、鉄鋼中に含有される可能性がありかつ、鉄鋼中のそれぞれの元素についての分析法の研究のある、つぎの諸元素、すなわち、Ag, Au, Be, Bi, Ca, Cd, Ga, Ge, Hf, K, Li, Na, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Te, Th, U, Y, Zn および希土類元素の、主として鉄鋼中のこれら元素の化学分析法の最近(1966年末まで)の動向を展望し、各位の参考に供することとした。

前回の報告以来すでに2年余を経過し、その間上記23成分に関する化学分析法の研究も依然として盛んで、内外で新しい勝れた分析方法が数多く発表されている。それらのうち鉄鋼分析に应用され、すでに実用に供されているものだけでも枚挙にいとまがないほどである。したがって、これらの元素のその後の状況についても紹介すべき責務を感じているが、その後、新版鉄鋼化学分析全書³⁾、鉄鋼迅速分析法⁴⁾などの書籍が発行され、一般的な元素の分析法については、これらの書籍によつて一応その後の状況を窺うことができることと、紙数の制限もあるので今回は省略し、つぎの機会にゆずることとした。

今回記述の対象となつた諸元素は、おおむね鉄鋼中に不純物として微量が含有されるか、あるいは、添加したとしても少量でその効果の発揮できる場合が多く、添加量も少量なのが普通であるから、その分析法の研究も微量分析を対象とし、多くの場合分析法は吸光光度法が採用されている。しかし、重量法、容量法、炎光光度法も1部で依然利用されており、ポーログラフ法も次第に適用範囲を拡大しつつある。これら分析法の一般的傾向としては、重量法では、選択性の高い新しい有機沈殿試薬の開発が行なわれる一方、PFHS* 法が定量ならびに分離に一般に広く利用されつつある。容量法では、従来の中和滴定、酸化還元滴定などの研究も行なわれているが、やはりキレート滴定に関する研究が多く、これ

が主流を占めている。吸光光度法では、妨害成分の分離が簡易、迅速に行なわれ、呈色感度もあげられるので、特に微量分析の場合は溶媒抽出法が広く採用されつつある。ポーログラフ法では、高感度で、しかも、共存成分の影響の少ない交流ポーログラフ法、ク形ポーログラフ法などが一般化しつつある。

その他、原子吸光分析法が最近注目され、鉄鋼分析に広く利用されつつある。

日本分析化学会の機関誌、分析化学では毎年12月進歩総説を、また、American Chemical Societyの機関誌Analytical Chemistryでは毎年4月Annual Reviewをそれぞれ増刊として発行し、鉄鋼分析については各誌とも隔年ごとに総説している。しかし、これらはいずれも主として研究者を対象として、一定年度内に発表された文献を羅列的に紹介したもので、いわば索引的なものである。本稿はこれらと異なり、研究者のみならず、一般分析技術者、鉄鋼分析に関心を有する関連部門の技術者その他の読者を対象とし、それぞれの元素の分析法の進歩の状況を歴史的にとらえ、系統的に記述し、読み物としても興味を持てるようにと心掛けた。

しかし、この点はあまり成功していないのではないかと思われる。ご叱正をいただければ幸いである。

なお、機器分析その他を含めた鉄鋼分析全般の動向に関しては、池上⁵⁾の総説がある。最近の鉄鋼分析の傾向に関心を有する向きには参考になると思う。

2. 銀

Agの場合は周知のように、Auと同様乾式試金法という特殊な重量分析法がある⁶⁾。これは大略0.5~50mgのAgを含む鉱石中のAgの定量に適用するもので、高度の熟練を要するが結果は精密である。

その他、湿式重量法、容量法も用いられているが、鉄鋼、非鉄金属、合金などの中のAgは普通微量であるから、定量には主として吸光光度法が利用されている。

Agの吸光光度法では、ジチゾン法⁷⁾、ローダニン*法^{8)~10)}、DDC***法¹¹⁾などが古くから知られており、そのほか、DDC-CuをAgと置換させて、DDC-Cuの

* 昭和42年2月15日受付

** トビー工業株式会社 工博

* Precipitation from homogeneous solution

** p-dimethylaminobenzylidenrhodanine

*** diethyldithiocarbamate

呈色の波長 $435m\mu$ おける減衰度から Ag を間接的に定量する方法¹²⁾¹³⁾, 1,10-フェナントロリンを用いる方法¹⁴⁾¹⁵⁾, 2,2-ビピリジンを用いる方法¹⁶⁾などの報告もあるが, 前 2 者が代表的な方法で, 非鉄金属中の微量の Ag 定量の場合も, ほとんどがジチゾン法^{17)~20)}, あるいはローダニン法^{21)~25)}が用いられている。

しかし, いずれの方法も妨害成分が多く, 特にジチゾン法では Cu, Hg, Pd, Au など, ローダニン法では Au, Pd, Hg などが大きな影響をおよぼす。したがって, 前処理としてこれら妨害成分を除去することが必要である。この分離方法としては, Te を捕集剤として Te とともに Ag を沈殿させる方法¹⁰⁾²⁶⁾, ジチゾンによつて抽出分離する方法²⁴⁾, Ta(I) 臭化物と共沈分離する方法¹⁸⁾ Pd と Ag の分離に関しては, Pd の CNS 塩を MIBK* で抽出する方法²⁰⁾などが報告されている。

鉄鋼中の微量 Ag の定量に関しては川畑ら²⁷⁾の報告がある。川畑ら²⁷⁾は試料を H_2SO_4 および H_2O_2 で分解し, 8N, H_2SO_4 溶液においてジチゾン-ベンゼン溶液で Ag を抽出する。すなわち, ジチゾンによつて Ag を他成分から抽出分離したのち, これを NaCl を含む 0.02 N, HCl で逆抽出し, 逆抽出液にクエン酸および EDTA** を加え, ふたたびジチゾン-ベンゼン溶液で Ag を抽出し, Ag-ジチゾン錯塩の波長 $466m\mu$ における吸光度を測定する。このジチゾン法で 18-8 ステンレス鋼中の Ag を定量した。

その後, 神森²⁸⁾がこの方法を検討し, ほとんどそのままの形で純鉄中の 10 ppm 以下の Ag の定量に応用し, 良好な結果を得ている。

3. 金

鉄鋼中の Au は, 従来あまり問題にされたことがなくその分析法も検討されたことがなかった。最近神森ら²⁹⁾は純鉄中の極微量の Au の抽出吸光度法による定量法を研究し, 2~3 の定量結果を発表している。

微量 Au の定量法は, 従来 Cu, Pb などの非鉄金属分析において比較的良好に研究されている^{30)~34)}, これらはいずれも吸光度法によつて定量されている。これらも前述の Ag の場合と同様, 前処理として妨害成分を除去することが必要であるが, Au の分離方法としては, Te を捕集剤とする共沈分離法³⁰⁾³²⁾, Hg を捕集剤とする共沈分離法³⁵⁾, ジチゾンによる抽出分離法³⁶⁾³⁷⁾, 酢酸エチル抽出分離法³¹⁾, エーテル抽出分離法³⁸⁾, イオン交換樹脂分離法³¹⁾などが用いられている。定量法としてはローダニン法³¹⁾³⁸⁾, AuBr₃ 法³³⁾³⁹⁾, ローダミン B 法⁴⁰⁾⁴¹⁾, HgCl 法⁴²⁾, SnCl₂ 法³⁸⁾, ジチゾン法³⁶⁾³⁷⁾, フェニル-a-ピリジリケトキシム法⁴³⁾, メチルバイオレット法³⁹⁾⁴⁴⁾ マラカイトグリーン法³⁹⁾, クリスタルバイオレット法³²⁾, ブリリアントグリーン法⁴⁵⁾, o-トリジン法³⁴⁾⁴⁶⁾など数多くの方法が報告されている。

これらのうち, 分離法としては Te を捕集剤とする共沈法が古くから知られ, よく利用され, 抽出分離法もジチゾン分離法はじめ, 次第に多く利用されるようになった。定量法では, ローダニン法が従来最も多く用いられている。しかし, 極微量を対象とした場合, ローダニン

法は AuBr₃ 法, SnCl₂ 法などとともに感度が不足である²⁹⁾, o-トリジン法, ローダミン B 法, メチルバイオレット法などは感度はよいが, 再現性が良好でないといわれている³¹⁾。

前記神森ら²⁹⁾は, これらの方法を検討した結果, エーテル抽出分離法で Au を抽出し, Fe その他から分離したのち, ローダミン B 法で純鉄中の 0.5~5ppm の Au を定量する。つぎの方法を提案した。

すなわち, 試料を王水で分解し蒸発乾固後, HCl 酸性溶液においてエルチエーテルで Au を抽出分離する。エーテルを揮散させたのち, NH₄Cl を含む HCl 溶液においてローダミン B を加え, Au と反応させ, Au-ローダミン B 錯塩をイソプロピルエーテルで抽出し, 波長 $555m\mu$ における吸光度を測定する。この方法により 2~3 の実際試料中の Au を定量し, Table 1 のごとき結果を報告している。

Table 1. 鉄鋼中の Au 定量結果

試料	試料秤取 (g)	Au 定量結果 (μ g)
純鉄 A	0.100	0.1
〃 B	0.100	0.0
〃 C	0.100	0.2
鋼 A	0.100	0.2

4. ベリリウム

鉄鋼中の Be は以前は重量法によつても定量されていたが, 鉄鋼中に添加される Be の量は通常 0.3% 内外の少量であるから, 最近はいづれも吸光度法によつて定量されている。容量法およびポーラログラフ法には良法がなく, ほとんど利用されていない。

4.1 重量法

重量法としては, Be 塩の溶液から NH₄OH により Be を水酸化物として沈殿させ, これを灼別し 2% NH₄NO₃ で洗浄後, 1000~1100°C で強熱し BeO として秤量するものが, 古くから行なわれている一般的な方法で, A S TM⁴⁷⁾でも鉄鋼中の Be の定量に, この方法を採用している。

ただし, 周知のように NH₄OH で水酸化物を沈殿する元素は Fe, Al, その他数多くあるから, あらかじめこれら妨害元素を分離しておかなければならない。A S TM⁴⁷⁾では, クペロンおよび H₂S で, この分離を行なっている。また, 鋼試料を HCl で分解, Si を除去したのち, 試料溶液を蒸発乾固し, 乾固物を Na₂O₂ で溶融, 融塊を水に溶解 Fe その他を沈殿させ分離し, その後, EDTA 共存のもとに NH₄OH で Be のみを沈殿させ, 以下上記と同様に BeO として秤量する方法⁴⁸⁾もある。

なお Be の分析で従来最も問題となるのは Al との分離で, 困難な操作の一つであつたが, これには上記のように EDTA を加え, Fe, Al などを隠蔽し NH₄Cl および NH₄OH でアルカリ性とする, Be のみを沈殿させて, 容易に分離することができる⁴⁹⁾。

水酸化物以外の沈殿形とする方法としては, 合金鉄中の Be の定量に用いられた 2-ヒドロキシ-1-ナフトール

* methyl isobutylketone

** ethylenediamine tetraacetic acid

デハイドによる方法⁵⁰⁾、鉍石中の Be の定量に用いられた、 $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として秤量する方法⁵¹⁾、 BaBeF_4 として秤量する方法⁵²⁾などがあり、最近の報告では、クペロン⁵³⁾ 2-フェナシビリジン⁵⁴⁾、ルーテオ塩⁵⁵⁾ などを用いる方法がある。このルーテオ塩によつて生成した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_2[\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3]3\text{H}_2\text{O}$ 中の Co を EDTA により滴定し、間接的に Be を定量することもできる⁵⁶⁾。その他、尿素を用いて沈殿をつくる PFHS 法も試みられている⁵⁷⁾。

以上いずれも微量の Be の定量には不適当で、鉄鋼中の Be の定量に利用される可能性は少ない。

4.2 吸光光度法

Be の呈色試薬には数多くのものがある。比較的良好に用いられているものだけあげても、クルクミン⁵²⁾、キナザリン-2-スルホン酸⁵³⁾、キナリザリン⁵⁹⁾、アルミノン⁶⁰⁾⁶¹⁾、エリオクロムシアニン R⁶²⁾、クロムアズロール S⁶³⁾⁶⁴⁾、ネオトリル⁶⁵⁾⁶⁶⁾、p-ニトロベンゼンアゾールシノール⁶⁷⁾、ベリロンⅢ⁶⁸⁾⁶⁹⁾、ベリロンⅦ⁷⁰⁾、モーリン⁷¹⁾、8-ヒドロキシキナルジン⁷²⁾⁷³⁾、アセチルアセトン⁷⁴⁾、などの多数があり、その他最近では、ベリロンⅢ⁷⁶⁾、ベリロンⅣ⁷⁶⁾、ナフトクロムグリーン G⁷⁵⁾、 XO^{***} ⁷⁹⁾、ボンタシルバイオレット 4BSN⁸⁰⁾などが報告されている。

これらのうちではベリロンⅢおよびⅣが推奨され⁷⁶⁾、ナフトクロムグリーン G、ボンタシルバイオレット 4BSN などが最も感度が高いといわれている⁷⁹⁾が、微量の Be の定量には 8-ヒドロキシキナルジン、アセチルアセトンなどの抽出法がやはり適しているようである。

上記 Be の呈色試薬のほとんどのものは、妨害成分が多く特に Fe、Al などの影響が大であるから、鉄鋼中の Be の吸光光度定量に応用するには、重量法の場合と同様これらの妨害成分をあらかじめ除去しておく必要がある。

SILVERMAN⁸¹⁾は、Fe その他を水銀陰極電解法で除去し、さらに残存する Ti、V、Al などをタンニンによつて分離したのち、Be をキナリザリンによつて呈色させ、鉄鋼中の Be を定量した。著者⁸²⁾は Fe その他を磁気水銀陰極電解法で除去し、残存する Ti、V、Al などを EDTA で隠蔽したのち、Be をアルミノンで呈色させ、ステンレス鋼中の Be を定量した。向江脇⁸³⁾は H_2O_2 を含む NaOH 溶液で、Fe その他を水酸化物として沈殿させ分離し、溶液中に残存する Al などを EDTA で隠蔽したのち、Be を同じくアルミノンで呈色させ、主として炭素鋼中の Be を定量した。HILL⁸⁴⁾および向江脇⁸⁵⁾は、Fe その他を EDTA で隠蔽し、Fe その他共存のままの溶液から、Be をエリオクロムシアニン R で呈色させ、炭素鋼中の Be を定量した。これらはいずれも呈色溶液の吸光度を測定する。いわゆる溶液法であるが、前川ら⁸⁶⁾は、Fe その他の妨害成分をクエン酸と EDTA で隠蔽したのち、中性溶液においてアセチルアセトンを加え、Be-アセチルアセトン錯塩を生成させ、これをクロロホルムで抽出

し、いわゆる抽出法によつて鉄鋼中の Be を定量した。

これらのうち、著者⁸²⁾の方法は高合金鋼などすべての鋼種に適用できる点で、向江脇⁸³⁾の方法は適用鋼種に制限はあるが操作の簡易な点で、また、前川ら⁸⁶⁾の方法は操作が簡易であるとともに、極微量の Be の定量に適する点で、それぞれ特長があり、ともに学振法^{****}として採用され⁸⁷⁾、現在広く一般に利用されている。なお、アセチルアセトン抽出法は鉄鋼のみならず、Al 合金^{88)~90)}、Mg 合金⁸⁹⁾、Zn-Mn 合金⁹¹⁾、天然水⁹²⁾⁹³⁾、などの中の Be の定量に応用されている。

5. ビスマス

鉄鋼中の Bi は、 MnO_2 共沈法⁹⁴⁾によつて Fe その他から Bi を Mn とともに沈殿させ分離したのち、 XO を指示薬とする EDTA 滴定法⁹⁵⁾により定量された例⁹⁶⁾もあるが、鉄鋼中に添加される Bi は一般に微量であるから、容量法、重量法は適当でなく、ほとんどすべて吸光光度法により定量され、一部でポーログラフ法が利用されている程度である。

5.1 吸光光度法

Bi の吸光光度定量法としては、KI 法⁹⁷⁾⁹⁸⁾、ジチゾン法⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾、DDC 法¹⁰¹⁾¹⁰²⁾、チオ尿素法¹⁰³⁾などが古くから知られ、一般に広く利用されている。そのほか、アンチピリン-KCNS 法¹⁰⁴⁾、アンチピリン-KI 法¹⁰⁵⁾、ピロリジンジチオカルバミン酸法¹⁰⁶⁾、ピロカテコールバイオレット法¹⁰⁷⁾、テトラフェニルホスホニウムプロミド法¹⁰⁸⁾、などがあり、さらに、EDTA 塩¹⁰⁹⁾、CNS 塩¹¹⁰⁾、HCl 塩¹¹¹⁾、 H_2SO_4 塩¹¹²⁾、KBr 塩¹¹³⁾、 HClO_4 塩¹¹⁴⁾、などの紫外部の吸収を利用する方法も報告されている。

また最近では、ジメチルカプトチオピリン¹¹⁵⁾、ケルセチン¹¹⁶⁾、 $\text{XO}^{117)} などを用いる方法が報告され、Bi と NaMoO_4 による化合物を還元し、モリブデン青を生成させる方法¹¹⁸⁾も提案されている。$

これらの方法を鉄鋼中の Bi の吸光光度定量に応用するには、Fe その他の妨害元素をあらかじめ隠蔽するか、分離しておく必要がある。この分離方法としては、前述の MnO_2 共沈法⁹⁴⁾、CdS を捕集剤とする共沈法¹¹⁹⁾、チオナリドで Bi を沈殿させ分離する方法¹²⁰⁾、などのほか、最近では、酢酸アミル¹²¹⁾¹²²⁾、ジチゾン¹²³⁾、酢酸ブチル¹²⁴⁾¹²⁵⁾、MIBK¹⁰⁶⁾などによる抽出分離法が多く利用されている。

現在までに報告されている、吸光光度法による鉄鋼中の Bi 定量法は、これらの分離法と定量法を組み合わせたものでつぎのような方法がある。

Fe その他を酢酸アミルで抽出分離したのち、6・5N、 H_2SO_4 溶液において KI を加え、Bi を BiI_4^- とし、これをイソamilアルコールで抽出し吸光度を測定する方法¹²¹⁾¹²²⁾、 MnO_2 共沈法によつて Bi を Fe その他から分離したのち、前記と同じ KI 法により定量する方法¹²⁶⁾、CdS を捕集剤として Bi を硫化物として沈殿させ、Fe その他から分離したのち、さらに Bi をジチゾンで抽出

* hexaminecobalt(Ⅲ)chloride

** o-arsenophenylazo-chromotropic acid、最近はアルセナゾ、あるいはアルセナゾⅠの名称を用いることが多い、皆同一物である。

*** xylol orange

**** 日本学術振興会、製鋼第19委員会第1分科会(分析)会議で審議、検討し、操作法を決定し、採択した分析法であつて、鉄鋼分析関係では JIS に準ずる方法として一般に認められている。

出分離し、以下同じく KI 法により定量する方法¹¹⁹⁾、試料を分解し、クエン酸を加えて Fe その他を隠蔽し、 NH_4OH でアルカリ性とする。これに KCN を加え Cu などと隠蔽したのち Fe その他共存の溶液に DDC を加え、Bi-DDC 錯塩を生成させ、これを CCl_4 で抽出し吸光度を測定する方法¹²⁷⁾、Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離し、さらに残存する Cu その他の妨害成分をクエン酸、EDTA および KCN で隠蔽したのち、前記と同じ DDC 法により定量する方法¹²⁵⁾¹²⁸⁾、Fe その他を MIBK で抽出分離し、さらに残存する Cu その他を同じくクエン酸、EDTA および KCN で隠蔽したのち、ピリロリジンジチオカルバミン酸を加え Bi と反応させ、この錯塩を CCl_4 で抽出し吸光度を測定する方法¹⁰⁶⁾、試料溶液に酒石酸ナトリウムおよび NH_4OH を加え中和し、さらに KCN および Na_2SO_3 を加え Fe、Cu その他を隠蔽する。これにチオナリドを加え Bi を沈殿させ分離したのち HClO_4 酸性溶液においてアスコルビン酸および XO を加えて Bi を呈色させ、吸光度を測定し、高合金鋼中の Bi を定量する方法¹²⁹⁾などである。

これらの方法のうちでは、酢酸ブチルで Fe その他を抽出分離したのち、DDC 法による方法¹²⁵⁾¹²⁹⁾ が比較的良好と検討され¹³⁰⁾～¹³²⁾ていて信頼できる。

このほか、Ferro-W 中の Bi については、Bi を硫化物として W、Fe などから分離したのち、KI 法によつて定量する方法が JIS に規格法¹³³⁾として採用されている。

5.2 ポーラログラフ法

Bi は 1N、HCl、1N、 HNO_3 、1N、 H_2SO_4 など鉍酸支持塩中で -0.1V 対 SCE* 内外の低電位で $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}$ のよい波形の 1 段階波が得られる。低電位であるから他波の妨害が少なく、比較的操作が容易である。このため従来非鉄金属関係ではよく研究され広く利用され、これらの酸の単独または混合の支持塩を用いて、直流ポーラログラフ¹³⁴⁾～¹³⁶⁾、交流ポーラログラフ¹³⁷⁾、ク形波ポーラログラフ¹³⁸⁾などにより、各種試料中の Bi が定量されている。

これらでは Bi、Cu、Pb などが同時定量されることが多いが、直流ポーラログラフの場合、Cu 波が接近し妨害となる。この妨害を避けるためクエン酸または酒石酸¹³⁹⁾、EDTA または NTA**¹³⁶⁾などの支持塩も用いられている。また最近 Cu、Bi、Mo などの同時定量のため、強リソ酸-EDTA 支持塩も提案されている¹⁴⁰⁾。

鉄鋼中の Bi を定量するためには、やはり Fe その他をあらかじめ分離しておく必要があるため、操作が繁雑になり、従来あまり研究されていないが、つぎのような報告がある。

Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離し、つぎに Bi を DDC 塩としクロロホルムで抽出したのち、 HNO_3 -酒石酸を支持塩としてオシロ・ポーラログラフで Bi、Pb を定量する方法¹²⁴⁾、 MnO_2 共沈法によつて Bi を沈殿分離し、HBr によつて Sb を揮散させ、残存する Fe を $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ で還元したのち、 H_2SO_4 -HCl 混液を支持

塩として直流ポーラログラフで Bi を定量する方法¹⁴¹⁾、Fe その他を MIBK で抽出分離し、さらに残存する Cu その他からアンバーライト LA-1 (キシレン溶液) を用いて Bi を抽出分離したのち、1N、 HNO_3 -N/500HCl を支持塩としてク形波ポーラログラフで Bi を定量する方法¹⁴²⁾などである。

6. カルシウム

鉄鋼中の Ca は、古くは Fe その他をエーテルで抽出分離し、さらに残存する Cu、Ni、Mnなどを硫化物として沈殿させ除去したのち Ca をシュウ酸塩として沈殿させ、これを KMnO_4 で滴定する方法¹⁴³⁾、最近では、Fe その他を酢酸ブチルで抽出分離したのち、Ca をシュウ酸塩として沈殿させ、これを EDTA で滴定する方法¹⁴⁴⁾、など、容量法によつて定量されることもあるが、一般には鉄鋼中の Ca は微量であるから、吸光光度法および炎光光度法が広く用いられ、特に後者が推奨されている。また、ポーラログラフ法も一部で利用されている。

6.1 吸光光度法

Ca の吸光光度定量法としては、従来メレキサイド法¹⁴⁵⁾、シュウ酸塩として Ca を分離したのち、 $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ と KI により間接的に定量する方法¹⁴⁶⁾、プラスモコリンズ法¹⁴⁷⁾、などが知られている程度で、数も少なく良法も乏しかつたが、最近では GHA***¹⁴⁸⁾¹⁴⁹⁾、カルシクロム¹⁵⁰⁾、クロロホスホナゾ III¹⁵¹⁾、TPC****¹⁵²⁾など、種々勝れた呈色試薬が報告され、鉄鋼中の Ca の定量にも利用されている¹⁵³⁾。

これら直接法のほか、Cu-EDTA と Ca の交換反応によつて遊離した Cu を $\text{BCO}*****$ で呈色させ、Cu の呈色を利用する方法¹⁵⁴⁾、Ca-ナルタルヒドロキサミンの沈殿に EDTA を加え、Ca-EDTA を生成させ遊離したナフタルヒドロキサミン酸の呈色を利用する方法¹⁵⁵⁾などの間接定量法もある。

これらの方法を鉄鋼中の Ca の定量に応用するには、他の元素のときと同様、あらかじめ Fe その他の共存成分を分離しておく必要があるが、Ca の場合は特に他元素の影響が大であるから、完全に分離しておかねばならず、分離法に手数を要する。この分離法としては、まず大部分の Fe から Ca を分離する方法として、古典的な NH_4OH で Fe その他を水酸化物として沈殿させる方法¹⁵⁶⁾、エーテル¹⁴³⁾、酢酸ブチル¹⁴⁴⁾、酢酸アミル¹⁵⁷⁾、イソプロピルエーテル¹⁵⁸⁾、MIBK¹⁵³⁾、などの有機溶媒で抽出する方法、La¹⁵⁹⁾、Ce¹⁵⁴⁾などの希土類元素を捕集剤として Ca を La、Ce などとともにフッ化物として沈殿させる共沈分離法などが行なわれている。

つぎに、残存する Cu、Mn その他の元素を除く方法としては、これらを硫化物として沈殿させる方法¹⁴³⁾¹⁵⁶⁾、NaOH および Na_2CO_3 により Ca を炭酸塩として沈殿させる方法¹⁵⁷⁾、水銀陰極電解法で Mn その他を除去する方法¹⁵⁸⁾、PFHS 法により Ca をシュウ酸塩として沈殿させる方法¹⁶⁰⁾、などが行なわれている。

これらのうち、フッ化物共沈法によれば、なんらの予

* saturated calomel electrode ** nitrilotriacetic acid
*** glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil) **** thymolphthalein complexone
***** bis-cyclohexanone oxalyl-dihydrazone (キエブリゾン)

備分離も必要とせず、1回の分離で鉄鋼中に含まれるほとんどすべての元素から、ほぼ完全にCaを分離することができ、操作も簡易であり、便利である。

吸光光度法による鉄鋼中のCa定量法は、上記の分離法と定量法を組み合わせたもので、直接法にはFeその他を酢酸ブチルで抽出分離し、水溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ および尿素を加えPFHS法でCaを CaC_2O_4 として沈殿させ、この沈殿を強熱灰化したのち、HClで溶解、NaOHを加えpH 11.3とし、これにムレキサイドを加えCaを呈色させ、吸光度を測定する方法¹⁶⁰⁾、Feその他をインプロピルエーテルで抽出分離し、以下上記と同様PFHS法で CaC_2O_4 を沈殿させ、強熱灰化したのちNaOHによる強アルカリ性においてプラスモコリンズによりCaを呈色させ、吸光度を測定する方法¹⁵⁸⁾¹⁶¹⁾、Feその他をMIBKまたは磁気水銀陰極電解法で分離したのちGHAを加え、生成したCa-GHA錯塩をn-ブチルアルコールで抽出し、吸光度を測定する方法¹⁵³⁾、などがあるが、前2者は分析に長時間を要し、特にムレキサイド法は呈色が不安定で、良法とはいえない。後者のGHA法は鉄鋼以外、U¹⁶²⁾、KCl¹⁶³⁾などの中のCaの定量にも応用されていて将来性があると思う。

間接法には、試料を H_2SO_4 で分解し、 $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ およびHFを加えて、CaをCeとともにフッ化物として沈殿させ、Feその他から分離し、沈殿を H_2SO_4 で溶解、 NH_4OH および H_2O_2 でCeを水酸化物として沈殿させ除去したのちCu-EDTAを加え、CuとCaを置換し、遊離したCuをBCOで呈色させ吸光度を測定する方法¹⁵⁴⁾、上記と同じ方法によりFeその他をフッ化物として分離し、Ceを水酸化物として除去したのち、ナフタルヒドロキシミン酸を加えてCa-ナフタルヒドロキシミンを沈殿させる。この沈殿にEDTAを加えてCa-EDTAを生成させ、遊離したナフタルヒドロキシミン酸の吸光度を測定する方法¹⁶⁴⁾などがある。

これらのうちBCO法はよく検討され学振法として採用され¹⁶⁵⁾、広く一般に利用されており、信頼できる。

6.2 炎光光度法

鉄鋼の場合に限らず、微量のCaの定量には、前述のように吸光光度法に良法が少ないことから、炎光光度法は感度が高く、操作も簡易であることから、これが一般に広く用いられている。

Caの定量には主として酸水素炎が用いられ、時に酸素アセチレン炎も使用される。測定波長は423m μ 、554m μ 、622m μ などが用いられるが、感度は後2者がすぐれ、一般には554m μ が多く使用されている。

しかし、Caなどのアルカリ土類の場合は、アルカリ金属に比しはるかに共存元素の影響を受けやすいので、鉄鋼中のCaを定量するさいは、吸光光度法などのさいと同様、あらかじめ共存成分を分離しておかなければならない。炎光光度法による鉄鋼中のCaの定量法としては、Feその他を酢酸アミルで抽出分離し、さらにNaOH- Na_2CO_3 によりCaを炭酸塩として分離したのち、波長554m μ における輝度を測定する方法¹⁵⁷⁾、Feその他を同じく酢酸アミルで抽出分離し、さらに吸光光度法の場合と同様、PFHS法でCaをシエウ酸塩とし分離したのち、波長554m μ における輝度を測定する方法¹⁶⁶⁾、Laを捕集剤としCaをLaとともにフッ化物として沈

殿させたのち、強熱灰化、これをHClに溶解し、波長423m μ における輝度を測定する方法¹⁵⁹⁾、Feその他を分離したのち、Caをオキシシ塩として沈殿させ、これをMIBKで抽出し、抽出液の波長554m μ または622m μ における輝度を測定する方法¹⁶⁷⁾、Feを酢酸アミルまたはMIBKで、PをNaOH- Na_2CO_3 で、Mnを Br_2 - NH_4OH で、それぞれ分離したのち、波長554m μ における輝度を測定し、鉄中の0.01%以上のCaを定量する方法¹⁶⁸⁾などが報告されている。

これらの方法のうち、前3者については学振会議で検討された。その結果Laを捕集剤として共沈法によつてCaを分離する武井らの方法¹⁵⁹⁾が、操作が簡易で分析所要時間が短かく、精度も良好なので、学振法として採用された¹⁶⁵⁾。なお、この方法のみ輝度の測定に感度の低い423m μ の波長を用いるのは、共存するLaの影響を避けるためである。

6.3 ポーラログラフ法

Caのポーラログラフによる定量は、CaにZn-EDTA¹⁶⁹⁾、 CdC_2O_4 ¹⁷⁰⁾などを加え、置換反応により遊離したZnあるいはCdのポーラログラムをとることにより、間接的にCa量を測定する方法によつて行なわれる。

鉄鋼中のCa定量法としては、Feその他を酢酸ブチルで抽出分離し、さらにMnその他を水銀陰極電解法で除去したのち、PFHS法でCaをシエウ酸塩として沈殿させ、これを強熱灰化後HClに溶解し、Zn-EDTAを加えCaとの置換反応により遊離したZnの-1.1~1.6V vs SCE間のポーラログラムをとる方法¹⁷¹⁾が報告されているが、前処理が複雑で時間と手数を要し、吸光光度法その他の方法に比し、特に利点が認められない。

7. カドミウム

鉄鋼中のCdについては、吸光光度法、ポーラログラフ法、および原子吸光光度法によつて定量された報告がある。

7.1 吸光光度法

Cdの吸光光度定量法には、ジチゾン法^{172)~174)}、 β -ナフチルチオカルバゾン法¹⁷⁵⁾、DDC法¹⁷⁶⁾¹⁷⁷⁾などがある。これらを鉄鋼中のCdの定量に適用するには、Feその他の共存成分の分離が問題になるが、前川ら¹⁷⁸⁾は、鉄中のCdを定量するのに、まず、クエン酸を含むpH 9の溶液からジチゾン-クロホルムでCdその他を抽出し、Fe、Mnなどを分離し、ついで、酒石酸、KCN、Bi、ホルマリンを加えたpH 10.4~10.6の溶液からDDC- CCl_4 でCdおよびBi(Biを加えたのはCdの回収率をよくするため)を抽出し、Znその他を分離したのち、ふたたび、KCNの存在においてジチゾン-クロホルムでCdを抽出し、510m μ における吸光度を測定する方法を考案した。

7.2 ポーラログラフ法

吸光光度法では上記のように妨害成分が多く手数を要する。その点ではむしろポーラログラフ法のほうが便利であるため、非鉄金属分析などでは、直流ポーラログラフ法¹⁷⁹⁾、交流ポーラログラフ法¹⁸⁰⁾、ク形波ポーラログラフ法¹⁸¹⁾など各種のポーラログラフ法が多く用いられている。鉄鋼中のCdは、KARPら¹⁸²⁾がCdをチオアセトアミドでCuとともに沈殿させ、Feその他から分

離し、さらに Cu をネオクプロイン-クロホルムで抽出分離したのち、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ を支持塩として直流ポーラログラムをとる方法を報告している。

7.3 原子吸光度法

原子吸光分析は炎光光度法と同様な方法により、試料溶液を炎中に噴霧するが、炎光光度法が炎の熱エネルギーによつて試料物質を励起、発光させ、その光の中に含まれる試料中の原子、分子、イオンの放射のスペクトルを測定するのに対し、原子吸光分析では、炎の熱エネルギーにより試料物質を原子状に解離させ、その原子状の層に被測定原子の共鳴線と同じ波長の光を透過させ、その原子吸光スペクトルを測定する。

この原子吸光分析は 10 余年前 WALSH¹⁸³⁾によつて提唱されて以来、近年急速に普及し各方面に利用されている。特に金属分析の場合は、試料の前処理の簡単なことマトリックスの影響の比較的に少ないことなどの理由により、最近著しい発展を示している。

鉄鋼分析においても、鉄鋼中の $\text{Al}^{184)185)}$, $\text{Cr}^{186)}$, $\text{Cu}^{187)188)}$, $\text{Mg}^{189)190)}$, $\text{Mn}^{192)193)}$, $\text{Mo}^{194)}$, $\text{Ni}^{195)}$, $\text{Pb}^{196)197)}$, $\text{Zn}^{198)199)}$ などがすでに定量され、Cd についても WILSON の報告²⁰⁰⁾がある。

ただ、この方法の難点は測定金属が変わるたびに光源（一般に中空陰極ランプを用いる）を取り替えねばならぬことである。この不便をなくするため、多数の陰極を備えたランプ、あるいは合金陰極を用いたランプなどが考案され、一部は実用に供されている。

8. ガリウム

Ga は非鉄金属、特に Al 地金、Al 合金の場合、原料であるボーキサイト中に不純物として含有されることがあるので、その分析法もかなり研究されている²⁰¹⁾²⁰²⁾。鉄鋼については従来 Ga は問題にされたことがなく、分析法も研究されたことがなかったが、最近、鉄鋼中の 0.005~0.16% 範囲の Ga を対象としたポーラログラフ定量法²⁰³⁾、および 0.005% 以下の極微量の Ga を対象とした吸光光度定量法が報告された。

8.1 吸光光度法

Ga の呈色試薬としては、オキシシン²⁰⁵⁾、ローダミン B²⁰⁶⁾などが古くから知られ、一般に使用されているが、最近では、MTB²⁰⁷⁾、クリスタルバイオレット²⁰⁸⁾、1-(2,4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2-ナフトール-4-スルホン酸²⁰⁹⁾、モーリン²¹⁰⁾、PAN²¹¹⁾、PAR²¹²⁾、などが報告されている。

Fe その他から Ga の分離については、HCl 酸性溶液において、強い還元剤 [TiCl_3 ²¹³⁾など] で Fe その他を還元したのち、エーテル²¹⁴⁾²¹⁵⁾、イソプロピルエーテル²¹⁶⁾²¹⁷⁾などで Ga を抽出分離する方法が従来一般に用いられ、最近では MIBK も用いられている²⁰⁸⁾。西村ら²¹⁸⁾は In-Ga 合金中の 0.2~1% 範囲の Ga を、HCl 酸性溶液において、Fe その他を TiCl_3 で還元したのち、ローダミンを加えて Ga-ローダミン B 塩を生成させ、これを MIBK-ベンゼン混合溶媒で抽出し、In, Fe その他共存のまま Ga の定量を行なった。前記神森ら²⁰⁴⁾の方

法は、この西村ら²¹⁸⁾の方法を若干改良し感度をあげ、純鉄中の極微量の Ga の定量に応用したものである。

8.2 ポーラログラフ法

ポーラログラフ法によつて Ga を定量した例はあまり多くない。従来 0.1M·HCl²¹⁹⁾、0.1M·KCl²¹⁹⁾、KCNS²²⁰⁾などが支持塩として用いられている。そのほか Cd-Cy DTA****と Ga の置換反応を利用する方法²²¹⁾、HCl 溶液において Ga をエーテルで抽出したのち、エリオクロムバイオレットを用いる方法²²²⁾などの間接法が報告されている。

前記神森ら²⁰³⁾は、これらに対し、鉄鋼中の Ga を定量するのに、Fe その他をアスコルビン酸で還元し、MIBK で Ga のみを抽出分離したのち、支持塩として $\text{HClO}_4-\text{NH}_4\text{CNS}$ を用い、交流ポーラログラフ法によつて定量する方法を報告した。

9. ゲルマニウム

鉄鋼中の Ge も従来定量されたことがなかったが、ごく最近吸光光度法による定量法が報告された²²³⁾。

Ge の吸光光度法では、フェニルフルオロン法²²⁴⁾が最も広く用いられ、石炭、亜炭²²⁴⁾²²⁵⁾、鉍石²²⁶⁾²²⁷⁾などの中の Ge の定量に利用されている。

そのほか、ゲルマノモリブデン酸の黄色²²⁸⁾または、これを還元して得られるモリブデン青²²⁹⁾を利用する方法、ケルセチン²³⁰⁾、ピロカテコールバイオレット²³¹⁾、酸化ヘマトキシリン²³²⁾、ジメチルアミノフェニルフルオロン²³³⁾、3-オキシトロポロン²³⁴⁾などを用いる方法が報告されている。

他成分から Ge を分離するには、一般に 6~7N の HCl 溶液から GeCl_4 として蒸留分離する方法²²⁴⁾、9N の HCl 溶液において CCl_4 で抽出分離する方法²²⁹⁾などが広く利用されている。

前記神森²²³⁾は、試料を HNO_3 で分解し、つぎに NH_4OH で Ge を Fe その他とともに水酸化物として沈殿させ、この沈殿を HCl に溶解し、 CCl_4 抽出法で Ge を抽出し Fe その他から分離したのち、フェニルフルオロン法で鉄鋼中の Ge を定量した。

10. ハフニウム

Hf は周知のように Zr と化学的性質がきわめて類似し、分析化学的处理においても常に Zr とほとんど同一挙動を示す。したがって、化学分析では Hf と Zr を分離することが困難で、一般には Hf 分析といつても、不純物として Zr が共存すれば、その含量が定量されるわけである。

同様に Zr 分析の場合も、Hf が共存すれば Zr, Hf の含量が定量される。JIS の鋼の Zr 分析方法²³⁵⁾も分析値は Hf をも含んだ値である。ただ Hf が微量であつて問題にならないだけである。ゆえに、Hf 単独の場合の Hf の定量法については、前報の Zr の項²³⁶⁾が Hf にそのまま適用できる。

すなわち、重量法では PO_4 塩法、マンデル酸塩法など、容量法では、キレート滴定法、吸光光度法では、X-

* methylthymol blue ** 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol *** 4-(2-pyridylazo)-resorcin
**** 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid

O法, アリザリンS法, キナリザリン法, p-ジメチルアミノアゾフェニルヒ酸法, クロラニル酸法, ピロカチコールバイオレット法, ソクロムバイオレットR法などである²³⁶⁾。

鉄鋼中に Hf が単独に含まれている場合, これら Zr のための分析法がほとんどそのまま, Hf の定量にも利用できるが, 最近, 鉄鋼中の Hf の定量を目的とした吸光度定量法が 1~2 報告されている。すなわち, 試料を HNO_3 と HF で分解し, HClO_4 を加え白煙処理したのち, HNO_3 酸性において安定剤としての尿素を加えて, アルセナゾⅢで Hf を呈色させ吸光度を測定する方法²³⁷⁾および試料を分解後 H_2SO_4 酸性溶液において X O により Hf を呈色させ吸光度を測定する方法²³⁸⁾である。ただし, これらはいずれも前述のように, Zr が共存すれば同様に呈色するから, Hf が単独に存在する場合にのみ適用される。

なお, 従来 Zr と Hf が共存し, これを分別定量することを必要とする場合に, 蛍光 X 線分析法²³⁹⁾, 発光分光分析法²⁴⁰⁾, 放射化分析法²⁴¹⁾, などの物理的分析法がもつぱら用いられてきたが, 最近では, CNS 塩溶液から Hf をシクロヘキサノンで抽出する方法²⁴²⁾, HCl 溶液から TBP* 抽出法により分離する方法²⁴³⁾, 同じく HCl 溶液からアセトヘノンにより抽出分離する方法²⁴⁴⁾, など抽出法による分離法が報告され, 化学的手法による分別定量の可能性が示唆されている。また, 吸光度法の場合, アルセナゾⅠを呈色試薬として用いれば, アルセナゾⅠと Hf の錯化合物の吸収は HCl の濃度の低下とともに減少するので, 1N, HCl における吸光度と 0.1N, HCl における吸光度との差から, Zr-Hf 混合物中の Hf の定量が行なえるとの報告²⁴⁵⁾, アルセナゾⅢによる同様の報告²⁴⁶⁾, ケルセチン- H_2O_2 法を用いて Zr 中の Hf の定量を行なった報告²⁴⁷⁾などもある。

11. カリウム

本項の K および後述の Li, Na などアルカリ金属は, 時として脱硫剤あるいは脱水素剤として, 鋼の精練にさいして使用されることがある程度で, 鉄鋼中のこれらの元素が問題となることはほとんどない。むしろ, ベレットなど製鉄原料で分析を必要とする場合が多い。したがって, 鉄鋼関係におけるこれらの元素の分析法についての研究は, ほとんどが製鉄原料を対象としたものである。

重量法による K の定量法としては, 古くから K_2PtCl_6 法がよく知られ, 一般に常用されているが, そのほか, HClO_4 法²⁴⁸⁾, テトラフェニルホウ素法²⁴⁹⁾, などが最近では推奨され実用に供されている。

容量法および吸光度法は, 直接法がなくいずれも間接法である。たとえば, 容量法では, 前述のテトラフェニルホウ素法による $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ の沈殿をアセトンに溶解し, AgNO_3 を加えて $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ とし, 過剰の Ag を滴定する方法²⁵⁰⁾, 前記 $\text{K}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ の沈殿に Hg-EDTA を加えて $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ とし, 遊離した EDTA を Zn^{2+} で滴定する方法²⁵¹⁾, 前述の HClO_4 法による KClO_4 の沈殿を還元後, Cl^- を HgCl として沈殿させ, これを $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ に溶解し, 遊離した Ni を EDT

A で滴定する方法²⁵²⁾, K の亜硝酸コバルト塩を沈殿させたのち, この沈殿を HNO_3 に溶解し Co を EDTA で滴定する方法²⁵³⁾などである。また, 吸光度法では, 上記亜硝酸コバルト塩中の Co を呈色させる方法²⁵⁴⁾, ジリツール酸による間接法²⁵⁵⁾などがある。

しかし, K に限らず微量のアルカリ金属を定量する場合, 炎光度法が最も適している。

アルカリ元素はいずれも励起電圧が低く, しかもその炎光は非常に安定で, 感度および迅速性においてもすぐれている。

Na, Rb, Cs, Ca は正誤差を与え, Li, Ba は負の誤差を生じる。ただ, Ca の相加干渉は相当量の Al の添加により防止できる。測定には 404.6, 768m μ の輝線が使用されるが, 後者が感度が大きく 0.01 ppm 程度が定量できる。

萩原ら²⁵⁶⁾は, 試料を HCl で分解, 乾固法により SiO_2 を除去し, Fe その他は MIBK で抽出分離し, さらに Ca を HF によりフッ化物として沈殿させ除去したのち酸水素炎で K を噴霧励起させ, 波長 764m μ における輝度を測定し, ベレット中の K を定量した。

12. リチウム

Li の塩化物は K, Na など他のアルカリ元素の塩化物に比して, 種々のアルコール類に対する溶解度が Table 2 に見るように, はなはだしく大であるから, 重量法ではこの性質を利用し, 他のアルカリ元素から分離したのち, H_2SO_4 塩²⁵⁷⁾, H_3PO_4 塩²⁵⁸⁾などとして定量するのが普通である。容量法では, 強アルカリ性において HIO_3 により Li を沈殿させ, これを H_2SO_4 に溶解し, KI を加え遊離した I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する間接法²⁵⁹⁾が, ほとんど唯一のものである。吸光度法では, トリン** で呈色させる方法²⁶⁰⁾が最もよく知られていて, 海水中²⁶¹⁾, 銀ろう中²⁶²⁾の Li の定量などに利用されている。その他, 過ヨウ素酸鉄カリウムにより LiKFeIO_6 の沈殿をつくり, この沈殿中の Fe を吸光度法で測定する間接法²⁶³⁾, 最近では Li をキナゾリナゾで呈色させる方法²⁶⁴⁾などがある。

しかし, 微量の Li の定量には前項 K と同様, 炎光度法が最も適し, 一般に広く用いられている。鉄鋼中の Li 定量法としては, つぎの Li, Na 同時定量法²⁶⁵⁾がある。すなわち, 試料を HCl で分解, HNO_3 で Fe その他を酸化し, 乾固法により Si を除去し, Fe その他はエーテルで抽出分離したのち, Li および Na を酸素-アセチレン炎で噴霧励起させ, Li の場合は波長 675 m μ , Na の場合は波長 591 m μ における輝度をそれぞれ測定する。

Table 2. アルカリ塩化物の溶解度
(25°C, g/100 ml 溶媒)

塩化物	イソアミル アルコール	n-ヘキサノ ール	2-エチル ヘキサノール
LiCl	7.3	5.8	3.0
NaCl	0.0016	0.0008	0.0001
KCl	0.0006	0.00004	0.00001

* tributylphosphate

** o-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-phenylarsonic acid

13. ナ ト リ ウ ム

Na は酢酸ウラニルと 2 価金属 (M^{2+}) の酢酸塩と反応して、難溶性沈殿 $NaM(VO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot xH_2O$ を生成する。 M^{2+} としては、Zn, Ni, Cu, Mg などが用いられているが、この現象を利用した、重量法、容量法および吸光光度法による Na の定量法がある。

13-1 重量法

重量法の場合は、酢酸ウラニル亜鉛を沈殿剤として用いる方法²⁶⁶⁾が最も古く一般的である。その他、酢酸ウラニルニッケル²⁶⁷⁾、酢酸ウラニルマグネシウム²⁶⁸⁾、酢酸ウラニル銅²⁶⁹⁾などを用いる方法もある。

酢酸ウラニル塩以外の方法では、最近 a-メソキシ-2-ナフチル酢酸²⁷⁰⁾、N, N-ジアルキルエタノールアンモニウムオロテート²⁷¹⁾などを用いた報告がある。

萩原ら²⁷²⁾は最近、試料を HCl と HNO_3 で分解し、乾固法により SiO_2 を除去、ついで Fe その他を MIBK で抽出分離したのち、Na を酢酸ウラニル亜鉛で沈殿させ、この沈殿を $100^\circ C$ 以下で乾燥し、ペレット中の Na を定量した。この方法により 0.003% 以上の Na の定量が可能である。

13-2 容量法および吸光光度法

容量法では、重量法の場合と同様にして生成した Na の酢酸ウラニル塩による沈殿中のウラニルを還元し、 $KMnO_4$ ²⁷³⁾、または Ce^{4+} ²⁷⁴⁾ で滴定する方法、あるいは上記の沈殿をアルカリ滴定する方法²⁷⁵⁾などがあるが、最近では、Na の酢酸ウラニル亜鉛、または酢酸ウラニルマグネシウムの沈殿中の Zn ²⁷⁶⁾あるいは Mg ²⁷⁷⁾ を EDTA で滴定する。キレート滴定法が多く用いられている。

吸光光度法では、上記の Na の酢酸ウラニルマグネシウムの沈殿中の Mg をチタン黄として呈色させる方法^{278,279)}、その他類似の間接法がいくつかあるが、良法が少なく、Mg を呈色させる上記の方法以外は、あまり利用されていないので記述を省略する。

13-3 炎光光度法

微量の Na の定量には、他のアルカリ元素の場合と同様本法が最も適し、したがって、本法に関する研究も数多く^{280)~283)}、Al 地金²⁸⁴⁾、ケイ酸塩²⁸⁵⁾、 $K_2Cr_2O_7$ 試薬²⁸⁶⁾、Ni- Al_2O_3 触媒²⁸⁷⁾、生体液²⁸⁸⁾、燃料油²⁸⁹⁾など広範囲の試料中の Na の定量に利用されている。しかし、鉄鋼中の Na の定量に関する報告は、定量を必要とする機会が少ないためか、前項 Li との同時定量法以外見当たらない。

14. パ ラ ジ ウ ム

鉄鋼中の Pd については従来問題にされたことがなくその分析法も報告されていなかったが、最近、神森らは純鉄中の極微量不純物分析法の研究の一環として、吸光光度法による鉄鋼中の Pd の定量法を発表した²⁹⁰⁾。

Pd の吸光光度法では、p-ニトロソジメチルアニリン、p-ニトロソジフェニルアミンなどを呈色試薬として用いる方法²⁹¹⁾、ジメチルグリオキシムやニトロソナフトールとのキレート化合物をクロロホルムで抽出する方法

²⁹¹⁾が以前から知られているが、最近、Pd の呈色試薬として、チオキシ²⁹²⁾、チオグリセリン²⁹³⁾、2-メルカプトベンゾオキサゾール²⁹⁴⁾、N,N-ビス(2-スルホエチル)ジチオオキサミド²⁹⁵⁾、2-ビリジニアルドキシム²⁹⁶⁾の多数が報告されている。その他、含チタン鉱石中の Pd をチオ尿素で妨害成分を隠蔽したのち、チオグリコール酸で呈色させ吸光光度定量した報告²⁹⁷⁾もある。

前記神森ら²⁹⁰⁾は、これらの諸種の方法のうち、鉄鋼中の Pd の定量にチオキシ²⁹²⁾法を応用し、つぎの操作を確立した。すなわち、試料を分解後 HCl 酸性において Fe その他を MIBK で抽出分離し、分離後の溶液にチオキシ²⁹²⁾およびクロロホルムを加え振りまぜ、Pd-チオキシ²⁹²⁾塩をクロロホルム中に抽出する。ついで Cu の影響を除くためにクロロホルム相をチオ尿素で洗浄し、波長 $505m\mu$ における吸光度を測定する。

この方法により 2~3 の鉄鋼中の Pd を定量し、Table 3 に示す結果を得た。

Table 3. 鉄鋼中の Pd 定量結果

試 料	試料秤取量 (g)	Pd 定量結果
炭 素 鋼	0.4	0.000mg
Mn-鋼(NBS 100b)	0.4	0.000%
ステンレス鋼	0.4	0.000%
純 鉄	0.1	0.00 μg

15. 白 金

鉄鋼中の Pt も、Au や Pd 同様従来あまり問題とされたことはないが、最近、鉄鋼中の微量 Pt の吸光光度定量法が 1~2 報告されているので紹介する。

Pt の吸光光度法としては、従来 $SnCl_2$ の存在で酢酸アミルで抽出する方法²⁹⁸⁾、p-ニトロソジメチルアニリンで呈色させる方法²⁹⁹⁾、 $SnCl_2$ で Pt を還元したのちジチゾン- CCl_4 で抽出する方法³⁰⁰⁾などが知られており、最近では DBA^{*301)}、2,3-キノキサリンジチオール³⁰²⁾、ローダニン³⁰³⁾を用いる方法、また、 $SnCl_2$ の存在で TTA^{**} で抽出する方法³⁰⁴⁾などが報告されている。

川畑ら³⁰⁵⁾は、これらのうちジチゾン法を検討し、従来 HCl 溶液からジチゾン- CCl_4 で Pt を抽出していたのを、 H_2SO_4 溶液からジチゾン-ベンゼンで抽出するよう改良し、この方法により高合金鋼中の Pt を定量した。

すなわち、試料を王水で分解し、 H_2SO_4 を加え白煙処理後 H_2SO_4 酸性溶液において、 $SnCl_2$ 存在のもとにジチゾン-ベンゼンで Pt を抽出する。つぎに、Pt とともに抽出される Sn, Cu, Hg, Ag などを 6N, HCl で洗浄、除去したのち、波長 $510m\mu$ における吸光度を測定する。

これに対し神森²⁹³⁾は酢酸アミル抽出法^{298,306)}を応用し純鉄中の Pt を定量した。

これは、試料を王水で分解し、HCl を加え蒸発乾固をくりかえして HNO_3 を除去したのち、HCl 酸性溶液において $SnCl_2$ 存在のもとに、レゾルシン酢酸イソアミルで Pt を抽出し、波長 $395m\mu$ における吸光度を測定するものである。

* 3,4-diaminobenzoic acid ** 2-thenyltrifluoroacetone

その他、重量法ではKの場合と同じく K_2PtCl_6 法が古くから一般に広く利用されており、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 法、チオセミカルバジド法、チオナリド法、なども知られている。これらのうちでは後2者の有機沈殿剤を用いる方法が勝れた結果を得やすい、 K_2PtCl_6 法は一般的ではあるが、熟練を要する²⁹¹⁾。

容量法では Pt^{4+} の溶液に KI を加えて生ずる I_2 を $Na_2S_2O_3$ で滴定する方法がある²⁹¹⁾。

16. アンチモン

Sb はごく特殊な場合、鉄鋼に添加されることもあるが、一般には鉄鋼の性質に悪影響をおよぼすので、その混入は嫌われる。しかし、通常不純物として含有される Sb の量は 0.01% 未満であるから、實際上あまり問題とはならない。ただ、鉄鋼中の不純物としては As, Sn などとともに古くから注目されていて、その分析法も以前からかなりよく研究されている。

また、フェロアロイでは Ferro-W 中に常に少量の Sb が含有されていて、JIS の成分規格³⁰⁷⁾にその含量が規定 (0.05%以下) されているので、JIS の Ferro-W 分析方法¹³³⁾には2種の吸光光度法による Sb 定量方法が規格法として規定されている。

鉄鋼中の Sb は古くは容量法³⁰⁸⁾によつて定量されていたが、最近では吸光光度法が発達し、微量分析に適したすぐれた分析法が数多く発表されているので、容量法は用いられず、もっぱら吸光光度法によつて定量され、他の方法ではポーラログラフ法が一部で利用されている程度である。

16.1 吸光光度法

Sb の吸光光度法としては、ローダミン B 法 (これには溶液法³⁰⁹⁾もあるが、現在では主として抽出法³¹⁰⁾³¹¹⁾が用いられている) メチルバイオレット法³¹²⁾、ブリリアントグリーン法³¹³⁾、マラカイトグリーン法³¹⁴⁾、フェニルフルオロン法³¹⁵⁾、クリスタルバイオレット法³¹⁶⁾、KI 法³¹⁷⁾、 I_2 -ピリジン法³¹⁸⁾、リンモリブデン酸³¹⁸⁾、ケイモリブドパナジン酸³²⁰⁾、またはリンモリブドタングステン酸³²¹⁾を還元してモリブデン青とする方法など多数の方法があり、最近の報告では、呈色試薬としてエチルバイオレット³²²⁾の提案、モリブデン青法の改良に関するもの³²³⁾などがあり、また、 TiO_2 ³²⁴⁾および Zn 合金³²⁵⁾中の Sb がブリリアントグリーンで、Au-Sb 合金中の Sb が KI 法³²⁶⁾、鉍石中の Sb がピロカテコールバイオレット法³²⁷⁾で、それぞれ定量されている。

しかし、鉄鋼中の Sb の定量にはローダミン B 法、メチルバイオレット法、およびマラカイトグリーン法が利用されているが、これらのうちではローダミン B 法が最も広く利用されている。

ローダミン B 法は、神森ら³²⁸⁾、LUKE³²⁹⁾および田中ら³³⁰⁾によつて、鉄鋼中の Sb の定量に応用された。

神森ら³²⁸⁾の方法は、試料を HNO_3 で分解し、 MnO_2 共沈法⁹⁴⁾により Fe その他から Sb を沈殿させ分離する。この沈殿を Na_2SO_3 で溶解し、 $Ce(SO_4)_2$ で $Sb^{3+} \rightarrow Sb^{5+}$ に酸化したのち、イソプロピルエーテルで Sb を抽出し³¹⁰⁾、これにローダミン B を加えて呈色させ、波長 550m μ における吸光度を測定するものである。

この方法はのちに JIS の Ferro-W 中の Sb の定量法¹³³⁾として採用され、規格法となり、また、学振法³³¹⁾としても採用されている。Ferro-W の場合は、試料を NaO_2 で溶融分解し、酒石酸を含む H_2SO_4 酸性溶液において、 H_2S により Sb を Cu, Sn, Bi, As などとともに硫化物として沈殿させ、多量の W から分離したのち本法を適用する。

その後 KIDMAN ら³³²⁾により、試料を HNO_3 と HCl で分解し、 H_2SO_4 を加え白煙処理をしたのち、ただちにイソプロピルエーテルで Sb を抽出し、ローダミン B で呈色させる簡易な方法が提案された。ついで、試料を $HClO_4$ で分解後 KIDMAN ら³³²⁾の方法による、さらに簡易な方法が報告された³³³⁾。KIDMAN ら³³²⁾の方法は川口ら³³⁴⁾によつて検討され、若干操作を変更したのち、 $HClO_4$ 分解法³³³⁾とともに学振法として採用された³³⁵⁾。

以上の如く、いずれも JIS 法あるいは学振法として採用され、良好な結果が得られるが、特に $HClO_4$ 分解法³³³⁾³³⁵⁾は操作が簡易迅速で便利である。

そのほか、試料を HNO_3 その他で分解し、 H_2SO_4 を加え白煙処理後 NaI により Sb をヨウ化物としベンゼンで抽出し、さらに H_2SO_4 溶液で逆抽出したのち、 V^{5+} で Sb を酸化し、ローダミン B-ベンゼンで抽出する方法³³⁶⁾も報告されているが、操作が繁雑であり、精度的にも上記諸法に勝つていないと思えない。

メチルバイオレット法は、後藤ら³¹²⁾によつて創案され、鉄鋼中の Sb の定量に応用³³⁷⁾したもので、前記ローダミン B 法と同様、 MnO_2 共沈法で Sb を Fe その他から分離し、 $Ce(SO_4)_2$ で酸化したのち、メチルバイオレット-酢酸アミルで抽出するものであるが、メチルバイオレットはローダミン B に比し、Fe その他の共存成分の影響が大きいため MnO_2 共沈法による分離を2回行なう必要があり、操作が繁雑で、最近はあまり利用されていない。

マラカイトグリーン法は、後藤ら³³⁵⁾の基礎的研究を Ferro-W 中の Sb の定量に応用し、JIS 法¹³³⁾としたもので、Sb 分離の前処理は前述のローダミン B 法による Ferro-W 中の Sb 定量の場合と全く同一操作である。すなわち、 H_2S 法および MnO_2 共沈法によつて Fe その他から Sb を分離したのち、Sb を含む沈殿を HCl および H_2O_2 で溶解し、 $Ce(SO_4)_2$ で Sb を酸化し、マラカイトグリーンで呈色させ酢酸アミルで抽出するものである。

16.2 ポーラログラフ法

5 価の Sb は分析に適しないが、3 価の Sb は鉍酸中でよい波をだす。支持塩としては HCl ³³⁹⁾、 H_2SO_4 ³⁴⁰⁾、 H_3PO_4 ³⁴¹⁾などがよく用いられ、特に HCl が良好であるが、HCl の場合 Pb とは分別できるが、 Sn^{4+} の波と重複し妨害となる。しかし、これに H_3SO_4 を共存させると Sn の妨害がなく、非常によい波形が得られる³⁴²⁾ ので、一般には $HCl-H_2SO_4$ が多く用いられている。

鉄鋼中の Sb をポーラログラフ法で定量した例は少ないが、後藤ら³⁴²⁾は、試料を吸光光度法の場合と同様 HNO_3 で分解し、 MnO_2 共沈法によつて Sb を Fe その他から分離したのち、残余の Fe を硫酸ヒドラジンで還元し、 $HCl-H_2SO_4$ を支持塩として、0~0.4V 間のポ

ーラログラムをとる、直流ポーラログラフ定量法を報告している。

これは太田³⁴³⁾が追試して良好な結果を得ている。

17. スカンジウム

鉄鋼中の Sc の定量についての研究は、現在のところ神森ら³⁴⁴⁾の吸光光度法による定量の報告が唯一のものである。

Sc の呈色試薬としては、 $\text{XO}^{345)} \sim 347)$ 、ケルセチン³⁴⁹⁾、エリオクロムシアニン R³⁴⁹⁾、ボンタクロムアズールブルー B³⁵⁰⁾、アントラルフィン-2,6-ジスルホン酸³⁵¹⁾など多数が報告されているが、最近、アルセナゾⅢ、2,4-スルホクロロフェノール R、および 2,4-スルホクロロフェノールが推奨されている³⁵²⁾。

Fe その他から Sc の分離については、TTA-ベンゼン抽出法が多く用いられ^{353) \sim 355)}、その他抽出法では、TTA-キシレンで抽出する方法³⁵⁶⁾、ジアンチピリルメタン-クロロホルム抽出法³⁵⁷⁾、pH 2.5 においてトリン、2-スルホ-4-クロロフェノール R およびジフェニルグアニジン共存のもとにクロロホルム-ブチルアルコール混合溶媒で抽出する方法³⁵⁸⁾などが報告されている。

抽出法以外では、0-ニトロフェニルヒ酸を用いて、Fe、Cr、などから Sc を沈殿させ分離した報告³⁵⁹⁾がある。

前記神森ら³⁴⁴⁾は、試料を HCl で分解し、アスコルビン酸で Fe を還元したのち、上記 TTA-ベンゼン抽出法を用い Sc を抽出し、これを HCl で逆抽出する。HClO₄ を加え白煙処理し有機物を分解したのち、pH 1.8 の溶液においてアルセナゾⅢを加え Sc を呈色させ、波長 675m μ における吸光度を測定し、鉄鋼中の Sc を定量した。

18. セ レ ン

鉄鋼中の Se の定量法には、重量法、容量法、吸光光度法などあり、従来いずれも利用されていたが、最近はこの元素の場合と同様、吸光光度法が多く用いられている。

18.1 重量法

Se は SO₂、ヒドラジン、NH₂OH、H₃PO₂、SnCl₂ などによつて容易に還元され、金属状となつて沈殿し、他元素から分離される。重量法ではもつぱらこの事実を利用して、沈殿した金属状 Se を 100~105°C で乾燥し、Se として秤量する方法が行なわれている。

ただこの場合、Te が共沈しやすいので、この方法における Se と Te の分離条件が種々研究されている^{360) \sim 362)}。これらによると HCl 溶液、または H₂SO₄、あるいは HClO₄ を含む HCl 溶液から SO₂ により分離を行なうのが最も便利で、Fig. 1 に示すごとく HCl 濃度 8.5N 以上で Se のみが完全に沈殿する。

その他の分離方法では、As³⁶³⁾または Fe(OH)₃³⁶⁴⁾ を捕集剤として SnCl₂ により Se を還元し共沈させる方法。CuSO₄ を捕集剤として H₂SO₄・NH₂OH で Se を還元し共沈させる方法³⁶⁵⁾、EDTA の存在においてチオ尿素で Se を沈殿させる方法³⁶⁶⁾、Se をセレン化水素や臭化セレンとして蒸留して分離する方法^{367) \sim 369)}、MIBK で Fe その他を抽出し Se を溶液中に残す方法^{370) \sim 371)}、

Fig. 1. Se, Te の SO₂ による沈殿

イオン交換樹脂を用いる分離法^{372) \sim 373)}、などが報告されている。

鉄鋼中の Se の定量法としては、試料を HNO₃ で分解し、HClO₄ を加え白煙処理を行ない HNO₃ を駆除し、ついで、3~5N の HCl 酸性溶液において SnCl₂ により Se および Te を沈殿させたのち、この沈殿を溶解し今度は 8.5~9.5N の HCl 酸性溶液において SO₂ により Se のみを沈殿させる方法³⁶²⁾が報告されているが、最近あまり利用されていないようである。

18.2 容量法

容量法では、HCl 酸性溶液において H₂SeO₃ を KI により還元し Se とし、遊離した I₂ を S₂O₃²⁻ で滴定する方法³⁷⁴⁾、同じく遊離した I₂ を AsO₃³⁻ で滴定する方法³⁷⁵⁾、SeO₃²⁻ を KMnO₄ で酸化し、KMnO₄ の過剰を FeSO₄ で滴定する方法³⁷⁶⁾、30% アルコール溶液において H₂SeO₄ に Pb(NO₃)₂ を加えて PbSeO₄ を沈殿させ、この沈殿中の Pb を EDTA で滴定する方法³⁷⁷⁾ または、前記 CuSO₄ を捕集剤とし H₂SO₄・NH₂OH で Cu と Se を共沈させる方法において、この沈殿中の Cu を EDTA で滴定する方法³⁶⁵⁾ などのキレート滴定法による間接定量法、その他種々の方法が報告されているが、鉄鋼中の Se の定量にはつぎのヨウ素滴定法³⁷⁸⁾が多く用いられている。

鉄鋼試料を HCl と HNO₃ で分解し HClO₄ を加え白煙処理を行なう。ついで HCl 酸性溶液において H₂SO₃ を加え、加温し Se を還元し金属状 Se とし沈殿させる。この沈殿を HNO₃ に溶解し H₂SeO₃ とする。尿素を加えて NO₂ を分解したのち、KI を加え遊離した I₂ を澱粉を指示薬とし、S₂O₃²⁻ で滴定する。

18.3 吸光光度法

従来は、重量法同様 SeO₃²⁻ を SnCl₂^{379) \sim 380)}、ヒドラジン³⁸¹⁾などで還元し、沈殿した金属状 Se のコロイド溶液の波長 260m μ 付近の吸光度を測定する方法。容量法と同様 H₂SeO₃ に KI を加えて、還元して生成した金属状 Se と遊離した I₂ のコロイド溶液の波長 352m μ における吸光度を測定するか、あるいは、このコロイド溶液に澱粉を加えて生じる青色の波長 615m μ における吸光度を測定する方法³⁸²⁾などが用いられていたが、最近 3,3-ジアミノベンジジン^{383) \sim 384)}、0-フェニレンジア

ミン³⁸⁵⁾³⁸⁶⁾, 1,8-ナフチレンジアミン³⁸⁷⁾, 2,3-ジアミノナフタレン³⁸⁸⁾³⁸⁹⁾, 2,2-ジアントリミド³⁹⁰⁾, メルカプトベンザミダゾール³⁹¹⁾, 4,5-ジアミノ-6-チオピリミジン³⁹²⁾, などを用いる方法が報告されている。

これらのうち、鉄鋼中の Se の定量には 3,3-ジアミノベンジジンによる方法が利用されている。この方法には呈色溶液をそのまま測定する溶液法³⁸³⁾と、錯体をトルエンで抽出し測定する抽出法³⁸⁴⁾とがあるが、後者が多く用いられている。また、この方法は鉄鋼以外、金属 Te 中³⁸⁹⁾, 硫化鉄中³⁹⁴⁾, Bi-Te 中³⁹⁵⁾, 生体中³⁹⁶⁾の Se の定量など多方面に広く利用されている。この方法の鉄鋼への応用は CHENG³⁹⁷⁾が、トルエン抽出法によりステンレス鋼中の Se を定量したのが最初である。その後大沼ら³⁹⁸⁾によつて改良され、現在この方法が学振法として採用され、広く一般に用いられている³⁹⁹⁾。

この方法は、試料を分解後、EDTA を含む pH 2.5 の H_2SO_4 溶液に 3,3-ジアミノベンジジンを加え、さらに pH を 6~7 にあげ Se を呈色させ、これをトルエンで抽出し、波長 420m μ における吸光度を測定するもので、良好な結果が得られるが、ただ、微量の Se の場合やや感度が不足であるから、これに対して、多量の試料を用い、前述の As を捕集剤として Se を As とともに共沈させ、Fe その他から分離する方法で処理したのち、本法を適用する方法³⁶³⁾、また、これも前述の MIBK であらかじめ Fe その他を抽出分離する方法で処理したのち、本法を適用する方法³⁷⁰⁾などの改良案が報告されている。なお、これらの改良案のうち、前者は大沼らの方法³⁹⁸⁾とともに学振法として採用されている³⁹⁹⁾。

19. テ ル ル

鉄鋼中の Te の定量には、重量法、容量法、および吸光度法が通常用いられ、一部ではポーラログラフ法も試みられている。

19.1 重量法

Te は Se 同様、 SO_2 、ヒドラジン、 NH_2OH 、 H_3PO_2 、 SnCl_2 などによつて容易に還元され、金属状となつて沈殿し、他元素から分離される。Te と Se の分離は、これも前述の HCl の濃度の差を利用する方法が便利である。重量法では、上記の方法で金属状 Te のみを沈殿させ、この沈殿を 100~105°C で乾燥し、Te として秤量するのが最も一般的である。

その他、金属状 Te を HNO_3 で処理し、400°C 以上で加熱して TeO_2 とする方法⁴⁰⁰⁾、塩化テトラフェニルヒ酸により、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{TeCl}_6$ として秤量する方法⁴⁰⁰⁾などもあるがあまり利用されていない。

なお、Te と Fe その他の元素との分離方法としては TBP⁴⁰¹⁾⁴⁰²⁾、酢酸ブチル⁴⁰³⁾、MIBK⁴⁰⁴⁾などを用いる抽出法による Fe その他からの分離、イオン交換樹脂を用いる分離法^{405)~407)}などが報告されている。

鉄鋼中の Te の定量方法としては、前述 18.1 の Se 定量法における Se 分離後の母液から定量する方法³⁶²⁾がある。すなわち 18.1 に述べた操作により Se を母液した母液をうすめ HCl 濃度を 2~4N とし、加熱後 SO_2 により Te を沈殿させる。

そのほか、炭素鋼中の Te の定量法として、試料を HCl

と H_2O_2 で分解し HCl 溶液から HCl-ヒドラジンまたは SO_2 で Te を還元し、金属状として沈殿させ分離定量する簡易な方法⁴⁰⁸⁾も報告されているが、これは Se を含まぬ場合にのみ適用できる。

19.2 容量法

容量法としては、Se と同様なヨウ素滴定法⁴⁰⁹⁾、 KMnO_4 滴定法³⁷⁶⁾のほか、 TeO_3^{2-} を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で酸化し、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の過剰を FeSO_4 で滴定する方法⁴¹⁰⁾、 Te^{4+} または Te^{6+} を TiCl_3 で滴定する方法⁴¹¹⁾などがある。

これらのうち、鉄鋼中の Te の定量には KMnO_4 滴定法およびヨウ素滴定法が利用されている。

KMnO_4 滴定法⁴¹²⁾は、試料を NH_4F および H_2SO_4 で分解し、 SnCl_2 で Te を還元し金属状として沈殿させる。この沈殿を HNO_3 、 HClO_4 および H_2SO_4 で処理したのち、 KMnO_4 で Te を酸化し、過剰の MnO_4^- を FeSO_4 で滴定する。

ヨウ素滴定法⁴¹³⁾は、Se の場合と同様試料を分解し、HCl 溶液において SnCl_2 により Te を還元し金属状 Te として沈殿させる。この沈殿を HNO_3 に溶解したのち、KI を加え遊離した I_2 を澱粉を指示薬として $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ で滴定する。

19.3 吸光度法

Te の吸光度定量法としては、Se と同様 TeO_3^{2-} を SnCl_2 ³⁷⁹⁾³⁸⁰⁾、 H_3PO_2 ⁴¹⁴⁾などで還元し、沈殿した金属状 Te のコロイド溶液の吸光度を測定する方法、酸性溶液において TeO_3^{2-} に KI を加えて生じる黄色の吸光度を測定する方法⁴¹⁵⁾⁴¹⁶⁾、チオ尿素を用いる方法⁴¹⁷⁾、DDC-Te をベンゼン⁴¹⁸⁾、 CCl_4 ⁴¹⁹⁾、または TBP⁴²⁰⁾で抽出する方法、KCNS の存在において Te のチオ尿素錯塩を TBP で抽出する方法⁴²¹⁾、などがあり、その他、1,1-ジアントリミド⁴²²⁾、ビスムチオール⁴²³⁾、ジアンチピリルメタン⁴²⁴⁾などを用いる方法、リントレルモリブデン酸の黄色を利用する方法⁴²⁵⁾、ケイモリブデン酸による間接法⁴²⁶⁾などが報告されている。

鉄鋼中の Te の定量法としては、試料を HCl と H_2O_2 で分解し、 SnCl_2 により金属状 Te を沈殿させ分離する。沈殿を HNO_3 で溶解し、 NH_4OH で中和、HCl 酸性としたのち、尿素および KI を加えて黄色を呈させ、波長 335m μ における吸光度を測定する方法⁴²⁷⁾、上記と同じく SnCl_2 により沈殿させた金属状 Te を HNO_3 で溶解し、これにチオ尿素を加え Te を呈色させ、波長 350m μ における吸光度を測定する方法⁴²⁸⁾、試料分解後 KMnO_4 で Te を 6 価とし MIBK で Fe その他を抽出し分離する。水溶液中の Te^{6+} を煮沸により還元したのち、ふたたび MIBK 抽出により今度は Te^{4+} を抽出する。つぎに Te を水で逆抽出し、以下上記と同じチオ尿素法により Te を定量する方法⁴⁰⁴⁾、KCNS 共存のもとに Fe を TBP により抽出したあと、チオ尿素法により Te を定量する方法⁴⁰²⁾、Te を SnCl_2 により金属状として沈殿分離したのち、 H_2SO_4 酸性において DDC を加え生成した Te-DDC 塩をベンゼンで抽出し、波長 340m μ における吸光度を測定する方法⁴¹⁵⁾などがある。

これらの方法のうち、チオ尿素法が最も再現性が良好だといわれている。

19.4 ポーラログラフ法

Ag, Cu などの非鉄金属中の Te の定量には比較的よく利用されている^{429)~432)}。これらの場合も一般に適当な還元剤を用い金属状 Te として沈殿させ分離したのち、定量を行なうのが普通である。支持塩としては直流ポーラログラフ法の場合、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ が使用されているが、交流ポーラログラフ法では H_3PO_4 が推奨されている⁴²⁹⁾。

鉄鋼中の Te の定量にはあまり利用されていないが、最近、鋳鉄中の微量の Te が、試料分解後、HCl 溶液においてアスコルビン酸で Fe を還元し、つぎに Se を捕集剤として加え、 SO_2 と HCl-ヒドラジンで Se とともに Te を金属状として沈殿させる。この沈殿を H_2SO_4 に溶解し、 H_2SO_4 白煙処理により Se を揮散除去したのち、 H_3PO_4 を支持塩としてオシロ・ポーラログラフで定量された⁴³³⁾。

20. トリウム

従来 Th もあまり問題となつたことがないが、最近、鉄鋼中の微量の Th が、川畑ら⁴³⁴⁾および神森ら⁴³⁵⁾によつて、それぞれ吸光光度法により定量された。

Th の吸光光度法における呈色試薬としては、トリン⁴³⁶⁾⁴³⁷⁾、ネオトリン⁴³⁸⁾、キナリザリン⁴³⁹⁾、ナフタザリン⁴⁴⁰⁾、ケルセチン⁴⁴¹⁾、 $\text{XO}^{442)}$ 、EBT⁴⁴³⁾、アルセナゾⅢ⁴⁴⁴⁾⁴⁴⁵⁾、MTB⁴⁴⁶⁾、アリザリブブラック SN⁴⁴⁷⁾、ジブロムアルセナゾ³⁴⁸⁾などが報告されている。

これらのうち、以前はトリンが最も多く利用されていたが、最近呈色感度のすぐれているところから、アルセナゾⅢが広く用いられるようになった。前記鉄鋼中の Th の定量においても、両者ともにアルセナゾⅢを使用している。

川畑ら⁴³⁴⁾の方法は、試料を分解後、磁気水銀陰極電解法により Fe その他を分離したのち、HCl 酸性溶液において、Zr をシユウ酸で隠蔽し、残余の Fe をアスコルビン酸で還元し、アルセナゾⅢで Th を呈色させ波長 $665\text{m}\mu$ における吸光度を測定するのに対し、神森ら⁴³⁵⁾の方法は、試料を HNO_3 で分解し、そのまま HNO_3 酸性溶液において、尿素およびアルセナゾⅢを加え Th を呈色させ、波長 $662\text{m}\mu$ における吸光度を測定するもので、操作がいちじるしく簡易になつている。ただし、前者が Zr 1mg まで共存は許されるのに対し、後者は Zr が共存すると適用できない不便がある。

分離法としては上記水銀陰極電解法のほか、水酸化物、シユウ酸塩などとして沈殿させる方法もあるが、最近では 8-アセトキシキノリン⁴⁴⁹⁾、キナルジン⁴⁵⁰⁾、N-フェニルアントラニル酸⁴⁵¹⁾などの有機試薬により沈殿させ分離する方法も報告されている。しかし、Th の場合、U、希土類元素などからの分離が重要で、これには、TOA^{**}⁴⁵²⁾、TBP⁴⁵³⁾、ジベンチルスルホキシド⁴⁵⁴⁾などによる抽出分離法が多く用いられている。

容量法では、Th は EDTA とのキレート生成定数が Fe^{3+} のそれと匹敵するほど大きく、しかも、Th と鋭敏に反応する指示薬が容易に得られるので、最近はおつぱらキレート滴定法が利用されている。これには指示薬として $\text{XO}^{455)}$ 、ネオトリン⁴⁵⁶⁾などのほか数多くのものが

使用されている⁴⁵⁷⁾が、マンデル酸アゾクロモトロープ酸も新しい指示薬として報告された⁴⁵⁸⁾。

21. ウラン

鉄鋼中の U は、重量法、容量法、および吸光光度法によつて、主として定量されている。

21.1 重量法

重量法として最も正確であり、したがつて多く用いられているのは、U を NH_4OH で $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ として沈殿させたのち、強熱して U_3O_8 として秤量する方法⁴⁵⁹⁾である。そのほか、U をクベロンで沈殿させ、これを強熱して U_3O_8 とする方法⁴⁶⁰⁾、U をオキシニで沈殿させたのち、 $135\sim 140^\circ\text{C}$ で乾燥し $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{C}_9\text{H}_5\text{ON}$ として秤量する方法⁴⁶¹⁾などがあり、最近では沈殿剤として、8-アセトキシキノリン⁴⁶²⁾、 α -ニトロソ- β -ナフトール⁴⁶³⁾、p-アミノベンゼン⁴⁶⁴⁾などが報告されているが、一般に重量法は他の方法に比し利用される度合いが少ない。

鉄鋼中の U の定量法としては、 U^{6+} は H_2SO_4 溶液においてクベロンにより沈殿せず、 U^{4+} は沈殿する事実を利用して、まず U^{6+} の状態においてクベロンにより、Fe, Ti, V, Zr などを沈殿させ分離したのち、U を還元し 4 価として、今度は U のみをクベロンで沈殿させる方法⁴⁶⁰⁾、あらかじめエーテルで Fe の大部分を抽出し分離したのち、上記の操作による方法⁴⁶⁰⁾、または、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ により U^{4+} は沈殿するが、 Fe^{2+} は沈殿しない性質を利用して Fe と分離したのち、 CO_3^{2-} 塩の存在において $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ により Al, Zr, Ti などを沈殿させ分離し、 NH_4OH で U を沈殿させる方法⁴⁵⁹⁾などがある。

21.2 容量法

容量法では U^{6+} を Zn-アマルガム⁴⁶⁵⁾⁴⁶⁶⁾、Zn⁴⁶⁷⁾、Cd-アマルガム⁴⁶⁸⁾、Cd⁴⁶⁹⁾、Pb⁴⁷⁰⁾、Hg⁴⁷¹⁾、Cu⁴⁷²⁾、Al⁴⁶⁷⁾、Mg⁴⁶⁷⁾、Bi-アマルガム⁴⁷³⁾、Bi⁴⁷⁴⁾、 SnCl_2 ⁴⁷⁵⁾、などで 4 価に還元したのち、これを $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ⁴⁷⁶⁾、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ⁴⁷⁷⁾、 KMnO_4 ⁴⁷⁸⁾ などで滴定するのが普通である。その他キレート滴定法では U^{6+} をアスコルビン酸で還元したのち、過剰の EDTA と反応させ、過剰の EDTA を XO を指示薬として Th 標準液で逆滴定する方法⁴⁷⁹⁾がある。

鉄鋼中の U の定量法としては、試料を HCl で分解しただちに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ により U を沈殿させ、大部分の Fe から分離する。沈殿を HNO_3 で溶解し H_2SO_4 を加え白煙処理したのち $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ により今度は残余の Fe, Mo, Cr などを沈殿させ分離し、U を Zn-アマルガムで還元し、 KMnO_4 標準液で滴定する方法⁴⁷⁸⁾⁴⁸⁰⁾がある。

21.3 吸光光度法

U の呈色試薬としては、 H_2O_2 ⁴⁸¹⁾⁴⁸²⁾、オキシニ⁴⁸³⁾、チオシアン酸⁴⁸⁴⁾、ネオトリン⁴⁸⁵⁾、トリン⁴⁸⁶⁾、ジベンゾイルメタン⁴⁸⁷⁾、2-アセトアセチルピリジン⁴⁸⁸⁾、ニトロソ R 塩⁴⁸⁹⁾、ケルセチン⁴⁹⁰⁾、PAN⁴⁹¹⁾⁴⁹²⁾、PAR⁴⁹³⁾、5-ヒドロキシ-7-メトキシフラボン⁴⁹⁴⁾、 $\text{XO}^{495)}$ 、クロロホソナゾⅢ⁴⁹⁶⁾、アルセナゾⅢ⁴⁴⁴⁾⁴⁹⁷⁾などの多数が報告されている。

* eriochrome black T ** tri-n-octylamine

これらのうち、最近はアルセナゾⅢが注目され、鉍石⁴⁸⁷⁾、Al 地金⁴⁹³⁾、鉄鋼⁴⁹⁹⁾などのなかの U の定量に利用されている。

吸光光度法における前処理としての U の分離法としては、抽出法が多く用いられている。抽出法では、TBP⁵⁰⁰⁾~⁵⁰³⁾、TOA⁵⁰⁴⁾~⁵⁰⁵⁾、TOPO⁵⁰⁶⁾~⁵⁰⁷⁾、TLA⁵⁰⁸⁾~⁵⁰⁹⁾などを抽出剤として用いる方法がよく利用され、これらにより鉍石⁴³³⁾、Zr 合金⁵⁰³⁾、Zr-Al 合金⁵⁰⁶⁾、金属 Al⁵⁰⁷⁾、Fe、Zr、Al、Ti その他⁵⁰⁶⁾~⁵⁰⁷⁾から U が抽出分離された。また、ウラニル塩をエーテル⁵⁰⁹⁾あるいは酢酸エチル⁵¹⁰⁾で、U-クペロン塩をエーテルで⁵¹¹⁾、U-ローダミン B 塩をベンゼンで⁵¹²⁾それぞれ抽出することも行なわれている。

抽出法以外ではイオン交換分離法も比較的多く利用され、陽イオン交換樹脂により U と Cd⁵¹³⁾、U と Th⁵¹⁴⁾、陰イオン交換樹脂により U と希土類元素⁵¹⁵⁾、U と Cd⁵¹⁶⁾、U と Bi⁵¹⁷⁾が分離された。その他原子力関係では多数の報告がある。また、磁気水銀陰極電解法による分離も古くから用いられている⁵⁰⁹⁾。

鉄鋼中の U の定量法としては、イオン交換樹脂により U を Fe その他から分離したのち、H₂O₂ により U を呈色させ吸光度を測定する方法⁵¹⁸⁾~⁵¹⁹⁾、試料を HCl と H₂O₂ で分解し、液状 Zn-アマルガムで U を 4 価に還元したのち、U をアルセナゾⅢで呈色させ吸光度測定する方法⁴⁹⁹⁾などが報告されている。後者のアルセナゾⅢ法⁴⁹⁹⁾は Fe その他共存のまま定量を行なうので、操作が簡易であり、迅速性も大であるが、Zr、Hf、Th などが妨害となるので、これらが共存する場合は適用できない。

なお、アルセナゾⅢと U の反応は、U⁶⁺ よりも U⁴⁺ のほうが呈色感度が大きい⁴⁹⁹⁾。

22. イットリウム

鉄鋼中の Y は従来問題とされたことがなく、定量もされなかったが、最近成田ら⁵²⁰⁾および神森⁵²¹⁾が吸光光度法によって定量を行なった。

Y の定量には、重量法、容量法に良法がない。一般に吸光光度法、炎光光度法、その他の機器分析により行なわれている。

吸光光度法における呈色試薬としては、ヘマトキシリン⁵²²⁾、アリザリンレッド S⁵²³⁾、オキシシン⁵²⁴⁾、ピロカテコールバイオレット⁵²⁵⁾、プロモビロガロールレッド⁵²⁶⁾、PAN⁵²⁷⁾、XO⁵²⁸⁾、アルセナゾ⁵²⁹⁾、アルセナゾⅢ⁴⁴⁴⁾、スチルバゾ⁵³⁰⁾、MTB⁵³¹⁾、クロムアスロール S⁵³²⁾ などが報告されている。

これらのうち、アルセナゾが Ta-Y 合金中の Y⁵³³⁾、MTB が Ni-Cr 合金⁵³⁴⁾および Be-Cu 合金⁵³¹⁾中の Y の定量、アルセナゾⅢが Cu-Y 合金および Ni-Cr 合金中の Y の定量⁵³⁵⁾にそれぞれ用いられた。

鉄鋼中の Y については、前記成田ら⁵²⁰⁾は、試料を H₂SO₄ で分解、HNO₃ で酸化し、Fe その他を磁気水銀陰極電解法で分離したのち、KCN を錯化剤として加え、PAN で Y を呈色させ、これをエーテルで抽出し、吸光度を測定する方法で定量を行なった。また、神森⁵²¹⁾は、試料を HNO₃ と HClO₄ で分解し、HClO₄ 白煙処理

を行ない HNO₃ を駆除したのち、上記と同じく磁気水銀陰極電解法で Fe その他を分離し、そのあと pH 3 の溶液においてアルセナゾⅢを加え Y を呈色させ、吸光度を測定する方法で定量を行なった。

23. 亜鉛

鉄鋼中の Zn は、吸光光度法その他微量分析法の発達しない以前は、主としてオキシシンによる重量法⁵³⁶⁾ によって定量されていたが、最近では吸光光度法およびポーログラフ法が多く用いられている。また、Cd の項でも述べたように原子吸光光度法も試みられている。容量法は鉍石、平炉ダストなど多量の Zn を含む試料の場合、現在も広く用いられている。容量法では、古くから K₄Fe(CN)₆ 滴定法⁵³⁷⁾~⁵³⁹⁾ が一般に広く利用されているが、最近ではキレート滴定法⁵⁴⁰⁾~⁵⁴³⁾ も多く用いられている。しかし、鉄鋼中の Zn の定量に容量法は用いられたことがないので記述を省略する。

23.1 重量法

重量法には、上記オキシシン法のほか、ZnO 法⁵⁴⁴⁾、Zn NH₄PO₄法⁵⁴⁵⁾、Zn₂P₂O₇法⁵⁴⁵⁾、ZnHg(CNS)₄法⁵⁴⁶⁾、キナルジン酸法⁵⁴⁷⁾、サリシルアルトキシム法⁵⁴⁸⁾、メチレン青法⁵⁴⁹⁾など数多くの方法があるが、これらを鉄鋼中の Zn の定量に応用するには、いずれの方法でも多量に共存する Fe を、あらかじめ分離しておく必要がある。つぎに紹介するアクリジン法⁵⁵⁰⁾は Fe²⁺ は沈殿せず妨害とならないから、Fe を還元しておけば Fe 共存のまま Zn を沈殿させることができ便利である。

すなわち、試料を HCl で分解し、H₂S により Fe を還元すると同時に、Cu その他を硫化物として沈殿させ分離する。これに NH₄CNS の存在においてアクリジンを加え Zn を沈殿させたのち、沈殿を H₂SO₄ で湿し乾燥後 950°C で強熱する。この方法により鉄鋼中の 0.002 %以上の Zn の定量が可能である。

23.2 吸光光度法

吸光光度法ではジチゾン法⁵⁵¹⁾およびジンコン法⁵⁵²⁾が古くから知られており、現在でも一般に最も広く利用されている。その他、ジフェニルアニリン⁵⁵³⁾、p-アミノフェノール⁵⁵⁴⁾、2-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール⁵⁵⁵⁾、PAN⁵⁵⁶⁾、XO⁵⁵⁷⁾、DDC⁵⁵⁸⁾などを用いた報告もあるが、一般的とはなっていない。鉄鋼中の Zn もジチゾン法およびジンコン法によって定量されている。

ジチゾン法では、普通 Na₂S₂O₃ で Cu、Cd などの妨害成分を隠蔽したのち、Zn とジチゾンを反応させ、これを CCl₄ で抽出し、過剰のジチゾンを Na₂S で洗浄除去後、吸光度の測定を行なう⁵⁵¹⁾~⁵⁵⁹⁾。鉄鋼中の Zn も従来はこの方法で定量が行なわれていた⁵⁶⁰⁾。しかし、その後 Zn-ジチゾン塩をベンゼンで抽出する方法⁵⁶¹⁾が提案された。ベンゼンで抽出する方法は CCl₄ で抽出する方法に比し、抽出能率がよく操作が簡易、迅速になる利点がある。その操作の要旨はつぎの如くである。

試料分解後、クエン酸の存在において pH を 8.3 とし、ジチゾン-ベンゼンで Zn、Cu、Pb などを抽出し Fe その他から分離する。ベンゼン相中の Zn を HCl で

* triocetylphosphine oxide ** triaurylamine

逆抽出し、この溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ および KCN を加え、 Cu , Cd , Ni , Co などを隠蔽し、 $\text{pH} 6$ においてふたたびジチゾン-ベンゼンで Zn の抽出を行ない、以下、上記と同様に操作して吸光度の測定を行なう。

ジンコン法はジチゾン法より感度はやや劣るが、ジチゾン法に比し熟練を要せず操作は容易である。ジンコン法による鉄鋼中の Zn の定量法にも種々の方法^{562)~564)}が提案されているが、ここでは著者がこれらの方法を検討して得た改良案⁵⁶⁵⁾を紹介する。

試料分解後、ジチゾン法の場合と同様、ジチゾン-ベンゼン抽出により Zn を Fe その他から分離し、ベンゼン相を NH_4OH で洗浄し過剰のジチゾンを除去する。つぎに HCl で Zn を逆抽出したのち、シアシアセトアミドを加え Cu を隠蔽し、 $\text{pH} 9$ においてジンコンにより Zn を呈色させ吸光度を測定する。

23.3 ポーラログラフ法

Zn は種々な支持塩のもとに可逆性の良いポーラログラムが得られるため、微量 Zn の定量には各方面でポーラログラフ法が広く利用され、鉄鋼中の Zn の定量にもかなり多く用いられている。

たとえば前川ら⁵⁶⁶⁾は、前述の吸光光度法の場合と同様な操作により、ジチゾン-クロロホルムにより Zn を抽出し、 Fe その他から分離したのち、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ を支持塩として直流ポーラログラフ法により Zn を定量した。加瀬ら⁵⁶⁷⁾は、同じくジチゾン-クロロホルムで Fe その他から Zn を分離したのち、酢酸アンモニウム- NH_4CNS を支持塩として、交流ポーラログラフ法により Zn を定量した。田島ら⁵⁶⁸⁾は、 MIBK で Fe を抽出分離しつぎに陰イオン交換樹脂を用いて Cu , Ni , Cr などを分離したのち、 HCl を支持塩としてク形波ポーラログラフ法により Zn を定量した。大久保ら⁵⁶⁹⁾は、試料分解後、直接陰イオン交換樹脂により Fe その他を分離した

のち、酢酸ナトリウムを支持塩として直流ポーラログラフ法により Zn を定量した。これらのうちでは大久保⁵⁶⁹⁾の方法が最も操作が簡易で、特殊な試料でないかぎ結果も良好である。

24. 希 土 類 元 素

希土類元素は周知のように Table 4 に示す 15 元からなる。しかし、鉄鋼中に添加される希土類元素はミッシュメタルを母合金としている。このミッシュメタルは希土類の天然鉱石を還元したままの希土類金属の混合物であるから、使用原鉱石の種類や抽出方法によって元素の含有比率が異なり、ミッシュメタルの組成は一定ではない。さらに、 Ce の多い合金、あるいは La の多い合金など種々な合金も市販されているが、大略の組は Table 5 の範囲である。

したがって、鉄鋼中の希土類元素は Ce と La で 80% を占めている。このため分析も通常全希土を定量元素別には Ce および La を定量することがある程度他の元素は微量であるから個別的に定量することはほとんどない。一般には全希土類元素を重量法によって定し、もし必要があれば重量法によって得られた希土類化合物の中の Ce および La を吸光光度法、あるいは蛍光光度法によって定量するのが普通である。よって、以全希土類元素、 Ce および La の定量法について記述する。

24.1 全希土類元素の定量

前述のように鉄鋼中の全希土類元素の含量は、普通重量法によって定量するが、その方法は、試料を $6\text{N H}_2\text{SO}_4$ で分解、濾過後、 HF で全希土類元素をフッ物として沈殿させ、 Fe その他から分離したのち、沈を強熱、酸化物として秤量⁵⁷¹⁾してもよいが、これでは千高値を得る傾向があるので、フッ化物の沈殿を H_2Si

Table 4. 希土類元素および吸光光度法に使用される波長 (塩化物溶液)⁵⁷⁰⁾

元 素 名	記 号	波 長 (mμ)*	○印の波長を用いた場合の妨害元素
ラ ン タ ン	La		
セ リ ウ ム	Ce		
プ ラ セ オ ジ ム	Pr	○440, 482.5, 590	Sm, Ho, Er
ネ オ ジ ム	Nd	522.3, ○575.5, 742.5, 868	Pr
プ ロ メ シ ム	Pm		
サ マ リ ム	Sm	○401.6, 1095, 1250	Eu, Dy
ユ ー ロ ビ ム	Eu	○394.3	Sm, Dy, Ho
ガ ド リ ニ ム	Gd	○272.7, 275.6	
テ ル ビ ム	Tb	○219	
ジ ス プ ロ シ ム	Dy	○911, 1102	Yb, Ho
ホ ル ミ ム	Ho	416.1, ○536.5, 641	Er
エ ル ビ ム	Er	○379.3, 523.5, 654	Dy, Eu
ツ リ ム	Tm	○682.5, 781	Nd
イ ッ テ ル ビ ム	Yb	950, ○973	Er, Dy
ル テ チ ム	Lu		

* ○印は最適波長

Table 5. ミッシュメタルの組成

Ce	La	Nd	Pr	その他の希土類元素	Fe	Si, Ca, C, Al
45~55%	22~30%	15~18%	~5%	2%	0.5~3%	tr.

および HNO_3 で溶解し、 H_2O_2 で Ce^{4+} を Ce^{3+} (Ce^{4+} は HF によつて沈殿しない) に還元したのち、 HF で再沈殿させ、以下、前記と同様に操作する⁵⁷²⁾のが、より正確な結果が得られる。塩基性鋼滓の場合は、試料を分解後、 NH_4OH により全希土類元素を Fe とともに水酸化物として沈殿させ、 Ca 、 Mg などから分離したのち、沈殿を H_2SO_4 に溶解し、ついで Ce をアスコルビン酸で還元し (この場合 H_2O_2 では Fe が共存するので還元が完全に行なわれない) 以下上記と同様にフッ化物として沈殿させ、重量法により定量を行なう⁵⁷³⁾。

吸光光度法では、 Th を捕集剤として加え、上記と同様にフッ化物として Th とともに沈殿させ、 Fe その他から分離し、つぎに全希土類元素をシウウ酸塩として沈殿させ、さらにイオン交換樹脂を用いて Th を完全に除去したのち、アルセナゾで呈色させ、波長 $580\text{m}\mu$ における吸光度を測定する方法⁵⁷⁴⁾が提案されている。

全希土類元素のための呈色試薬としては、上記アルセナゾ⁵⁷⁴⁾のほかに、ピロカテコールバイオレット⁵⁷⁶⁾、 PAR ⁵⁷⁷⁾、 PAN ⁵⁷⁸⁾、 XO ⁵⁷⁹⁾、タイロン⁵⁸⁰⁾などが報告されている。

なお、希土類元素は HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 などの溶液において Table 4 にその 1 例を示したように、多くはそれぞれ特徴のある吸収スペクトルをもっている。したがって、これら希土類元素の混合物を HCl 塩、 HClO_4 塩などとし、それぞれの元素における適当な波長をえらび吸光度の測定を行なえば、元素別の定量が可能である。

ただし、これらの塩の吸収は感度が鈍く、分子吸光係数は Tb 、 Pr を除く他はすべて 10 以下である。また、同じく Table 4 に示したように妨害成分もあり、これら妨害成分の共存する場合は、それぞれ補正しなくてはならない不便もある。このため、この方法は比較的少量の場合にのみ適用可能で、鉄鋼中の希土類元素のようにごく微量を含む場合には適用困難である。

24.2 Ce の定量

鉄鋼中の Ce のみの定量を行なう場合、普通多量の場合は容量法、微量のときは吸光光度法が多く利用されている。容量法では、 Ce は Eu とともに酸化還元反応を呈するので、酸化還元滴定が多く採用されている。

(希土類元素で酸化還元反応を呈するのは Ce と Eu に限られている。)

この代表的なのは、 Ce を AgNO_3 の存在において $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化したのち、過剰の H_2O_2 を加えて Ce を還元し、過剰の H_2O_2 を KMnO_4 で逆滴定する KNORRE の方法⁵⁸¹⁾である。関本ら⁵⁸²⁾は、磁気水銀陰極電解法で Fe 、 Cr 、 Ni 、 Mo などの大部分を除去し、つぎに、希土類元素をフッ化物として沈殿させ、残余の成分から分離したのち、 KNORRE 法によつて鉄鋼中の Ce を定量した。その他最近の報告では、鉄鋼試料を HCl で分解し、アスコルビン酸で Ce を還元し NaF を用い希土類元素をフッ化物として沈殿させ、 Fe その他から分離したのち、沈殿を H_2SO_4 に溶解 Ce を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化し、ハイドロキノンで滴定する方法⁵⁸³⁾、 Ce を Pb 、

Bi などとともに陰イオン交換樹脂に吸着させ、 Fe その他から分離したのち、メタノール HCl で Ce のみを分離させ、これを EDTA で滴定する方法⁵⁸⁴⁾などがある。なお、 EDTA は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Dy 、 Er 、 Yb など 3 個の希土類元素と反応して安定なキレート化合物を生成するのと、それに適する金属指示薬も EBT 、 XO 、 MTB など数多くあるので、 EDTA による希土類元素の直接滴定が可能である。

吸光光度法に関しては、前述の重量法によつて得た全希土類元素の沈殿を H_2SO_4 に溶解し、 Ag_2SO_4 の存在において $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Ce を酸化したのち、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の波長 $320\text{m}\mu$ における吸光度を測定する方法⁵⁷²⁾、前記 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の溶液から Ce をメチレン青-ベンゼンで抽出し、波長 $510\text{m}\mu$ における吸光度を測定する方法⁵⁷¹⁾ これも前述の関本らの方法⁵⁸²⁾で希土類元素を分離したのち、希土類元素から Ce を水酸化物として沈殿させ分離し、オキシシン-酢酸アミル抽出法⁵⁸⁵⁾で定量する方法⁵⁸⁶⁾ 水銀陰極電解法で Fe その他を分離し、つぎに Ce をシウウ酸塩として沈殿させ、残余の成分から Ce を完全に分離したのち、 Ce を酸化し o -ジアニジンを加えて生ずる赤色の吸光度を測定する方法⁵⁸⁷⁾、耐熱合金中の多量の Cr を AgNO_3 の存在のもとに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で酸化し、 NH_4OH で Ce を Fe とともに水酸化物として沈殿させ、 Cr から分離し、つぎに Ce をシウウ酸塩として沈殿させ、 Fe その他から分離したのち、 H_2SO_4 溶液としトリロン-グリセリンを加えて呈色させ吸光度を測定する方法⁵⁸⁸⁾、関本ら⁵⁸⁶⁾と同様、水銀陰極電解法で Fe その他を分離したのち、 Ce をオキシシン-クロロホルムで抽出する方法⁵⁸⁹⁾、陰イオン交換樹脂で Fe その他を分離したのち、上記と同じくオキシシン-クロロホルムで抽出する方法⁵⁹⁰⁾、 La を捕集剤として用い Ce を La とともにシウウ酸塩として沈殿させ、 Fe その他から分離したのち、 o -トリジンを加えて呈色させ、吸光度を測定する方法⁵⁹¹⁾、同じく La を捕集剤としてシウウ酸塩法により、 Fe その他から Ce を分離したのち、 H_2SO_4 溶液において $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ および KMnO_4 を加えて Ce を酸化し、吸光度を測定する方法⁵⁹²⁾、 La を捕集剤として用い Ce を La とともにフッ化物として沈殿させ、 Fe その他から分離したのち AgNO_3 の存在において $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Ce を酸化し、つぎにアジ化ナトリウムで Ce を還元し、この還元前後の吸光度の差より Ce を定量する方法⁵⁹³⁾ など多数の報告がある。

これらのうち、分離法としてはフッ化物沈殿法、陰イオン交換樹脂法などが、操作が簡易で便利であり、測定法としては $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ の吸光度を測定する方法がすぐれていると思う。

その他、 Ce の吸光光度法としては、 MTB ⁵⁸⁴⁾、アルセナゾ III ⁵⁹⁵⁾、 TTA ⁵⁹⁶⁾、オーリントリカルボン酸アンモニウム⁵⁹⁷⁾などを用いる方法が報告されている。

24.3 La の定量

上記のように、鉄鋼中の Ce の定量法に関する報告は数多くあるに反し、 La の定量についての報告はきわめて少ない。現在、炎光光度法による定量法がわずかに実用されているのみである。すなわち、前述の重量法によ

* disodium 1,2-dihydroxy benzene-3,5-disulfonate

つて得た全希土類元素の沈殿を H_2SO_4 で溶解したのちこの溶液の一部をセルにとり、酸水素炎で噴霧励起させ波長 $442\text{m}\mu$ における輝度を測定する方法⁵⁷²⁾である。

La はこのように一般に蛍光光度法で定量されることが多い^{598,599)}が、吸光光度法では、ネオトリン⁶⁰⁰⁾、トリン⁶⁰¹⁾、p-ニトロフェニルアゾクロモトロブ酸⁶⁰²⁾、MTB⁶⁰³⁾などを呈色試薬として用いる方法が報告されている。

文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1468
- 2) JIS, G 1211~1232 (1963)
- 3) 学振編: 新版鉄鋼化学分析全書, 1~10 巻, (1963) (日刊工業新聞社)
- 4) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966) (丸善)
- 5) 池上: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1931
- 6) JIS, M 8111~5
- 7) H. FISCHER, G. LEOPOLDI, and H. von Uslar: Z. Anal. Chem., 101 (1935), p. 1
- 8) F. FEIGL: *ibid.*, 74 (1928), p. 380
- 9) E. A. COAKILL: Analyst, 63 (1938), p. 798
- 10) A. RINGBOM: Acta Acad. Aboensis, Math. Phys., 14 (1943), p. 1
- 11) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 381 (丸善)
- 12) H. BODE and K. J. TUSCHE: Z. Anal. Chem., 157 (1957), p. 414
- 13) 服部, 黒羽: 分析化学, 11 (1962), p. 723
- 14) R. M. DAGNALL and T. S. WEST: Talanta, 11 (1964), p. 1533
- 15) F. VYDRA and I. MARKOVA: Chem. Listy, 57 (1963), p. 958
- 16) E. GAGLIARDI and P. PRESINGER: Mikrochim. Ichnoanal. Acta, (1964), p. 1175
- 17) 西村, 今井, 奥村: 分析化学, 13 (1964), p. 803
- 18) W. ANGERMANN and H. BASTIUS: Neue Huette, 9 (1964), p. 36
- 19) S. BELEVA and R. DANCHEVA: Khim. Ind., 36 (1964), p. 64
- 20) 今井: 分析化学, 15 (1966) p. 109
- 21) JIS, H 1201 (1958)
- 22) E. S. DICKER and E. A. JOHNSON: Analyst, 82 (1957), p. 285
- 23) 村野: 分析化学, 11 (1962), p. 735
- 24) 平野, 水池, 飯田, 長谷川: 同上, 12 (1963), p. 61
- 25) 下山, 橘, 古渡: 日立評論, 36 (1954), p. 529
- 26) E. B. SANDELL and J. J. NEUMAYR: Anal. Chem., 23 (1951), p. 1863
- 27) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, 11 (1962), p. 1017
- 28) 神森: 同上, 15 (1966), p. 1414
- 29) 神森, 窪田: 同上, 15 (1966), p. 171
- 30) 平野, 氏平: 工化, 66 (1963), p. 939
- 31) 平野, 水池, 山田: 分析化学, 9 (1960), p. 164, p. 423
- 32) M. GACHEV: Minno Delo Met., 18 (1963), p. 35
- 33) A. I. BUSEV, N. L. BABENKO and M. N. CHEPIK: Zh. Analit Khim., 19 (1964), p. 1057
- 34) K. DAIEV and N. IORDANOV: Talanta, 11 (1964), p. 501
- 35) 平野, 水池: 工化, 62 (1959) p. 1497
- 36) L. ERDEY and G. RADY: Z. Anal. Chem., 135 (1952), p. 1
- 37) 島: 科研報告, 32 (1956) p. 152
- 38) E. B. SANDELL: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., (1959), p. 494
- 39) A. CHOW and F. E. BEAMISH: Talanta, 10 (1963) p. 883
- 40) B. J. MACNULTY and L. D. WOOLLARD: Anal. Chim. Acta, 13 (1955), p. 154
- 41) R. DANCHEVA and S. BELEVA: Khim. Ind. (Sofia), 36 (1964), p. 109
- 42) G. G. PIERSON: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6 (1934), p. 437
- 43) B. SEN: Anal. Chim. Acta, 21 (1959), p. 34
- 44) L. DUCLET and H. MAUREL: *ibid.*, 21 (1959), p. 74
- 45) R. E. STANTON and A. J. McDONALD: Analyst, 89 (1964), p. 767
- 46) H. SCHREINER, H. BRAUTNER and F. HECHT: Mikrochim. Acta, 36 (1951), p. 1056
- 47) ASTM Methods Chemical Analysis of Metals, (1956), p. 136
- 48) O. BELOHLAVEK: Hutnicke Listy, 2 (1957), p. 139
- 49) R. PRIBIL and J. KUCHARSKY: Coll. Czech. Chem. Comms., 15 (1950), p. 132
- 50) S. I. GUSEV and E. V. SOKOLOVA: Zavodsk. Lab., 25 (1959), p. 52
- 51) J. HURE, M. KREMER and F. LEBERGUER: Anal. Chim. Acta, 7 (1952), p. 37
- 52) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 271 (丸善)
- 53) I. NASCUTIN and J. NASCUTIN: Rev. Chim., 13 (1962), p. 163
- 54) E. UHLEMANN and P. FRITZSCHE: Z. Anorg. Allgem. Chem., 327 (1964), p. 79
- 55) G. GOTTSCHALK and P. DEHMEL: Z. Anal. Chem., 212 (1965), p. 380
- 56) S. MISUMI and T. TAKETATSU: Bull. Chem. Soc. Japan, 32 (1955), p. 593
- 57) T. P. PRASAD and M. N. SASTRI: Current Sci., 32 (1963), p. 67
- 58) M. W. CUCCI, W. F. NEUMAN and B. J. MULRYAN: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1358
- 59) H. FISCHER: Z. Anal. Chem., 73 (1922), p. 45
- 60) 柿田: 金属学会誌 (B), 14 (1950), p. 38
- 61) G. E. KOSEL and W. F. NEUMAN: Anal. Chem., 22 (1950), p. 936
- 62) H. UMEMOTO: Bull. Chem. Soc. Japan, 29

- (1950), p. 285
- 63) L. SILVERMAN and M. E. SHIDLER: *Anal. Chem.*, 31 (1959), p. 152
- 64) P. PAKALNS: *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964), p. 576
- 65) V. I. KUZNETSOV: *Zh. Analit. Khim.*, 7 (1952), p. 226
- 66) 石橋, 東: *分析化学*, 4 (1955), p. 14
- 67) W. STROSS and G. H. OSBORN: *J. Soc. Chem. Ind.*, 63 (1944), p. 249
- 68) A. M. LUKIN and G. B. ZAVRIKHINA: *Zh. Analit. Khim.*, 11 (1956) p. 393
- 69) 国田, 柴田: *名古屋工技誌*, 12 (1963) p. 344
- 70) G. G. KARANOVICH: *Zh. Analit. Khim.*, 11 (1956), p. 400
- 71) E. B. SANDELL: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940), p. 674
- 72) K. MOTOJIMA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956), p. 71
- 73) 貴田, 阿部, 西垣, 小林: *分析化学*, 9 (1960), p. 1031
- 74) J. A. ADAMS, E. BOOTH and J. D. STRICKLAND: *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952), p. 462
- 75) J. F. STEINBACH and H. FISCHER: *Anal. Chem.*, 25 (1953), p. 881
- 76) V. I. KUZNETSOV and L. I. BOL'SHAKOVA: *Zh. Analit. Khim.*, 18 (1963), p. 160
- 77) P. PAKALNS and W. W. FLYNN: *Analyst*, 90 (1965), p. 300
- 78) 藤永, 桑本, 桑原, 池沢: *分析化学*, 13 (1964), p. 1213
- 79) M. OTOMO: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965), p. 730
- 80) 重松, 田伏, 上杉: *分析化学*, 15 (1966), p. 1369
- 81) L. SILVERMAN: *Iron Age*, 163 (1949), p. 88
- 82) 若松: *金属学会誌*, 23 (1959), p. 522
- 83) 向江脇: *分析化学*, 11 (1962), p. 388
- 84) U. T. HILL: *Anal. Chem.*, 30 (1958), p. 521
- 85) 向江脇, 佐藤: *学振報告*, 19 委 5212 (1958)
- 86) 前川, 米山: *分析化学*, 10 (1961), p. 732
- 87) 学振編: *鉄鋼迅速分析法-続-付解説*, (1966), p. 323, p. 328 (丸善)
- 88) 重松, 田伏: *日化*, 80 (1959), p. 162
- 89) 須藤, 小川: *分析化学*, 13 (1964), p. 406
- 90) G. MATELLI and V. VICENTINI: *Alluminio*, 32 (1963), p. 377
- 91) 太田: *金属学会誌*, 28 (1964) p. 330
- 92) J. R. MERRILL, M. HONDA and J. R. ARNOLD: *Anal. Chem.*, 32 (1960) p. 1420
- 93) 重松, 田伏, 磯島: *分析化学*, 11 (1962) p. 752
- 94) H. BLAMENTHAL: *Z. Anal. Chem.*, 24 (1928), p. 33
- 95) J. KÖRBL and R. PRIBIL: *Chemist Analyst*, 45 (1956), p. 102
- 96) A. A. AMSHEEVA and D. V. BEZUGLY: *Zh. Analit. Khim.*, 19 (1964), p. 97
- 97) C. J. W. WIEGAND, G. H. LANN and F. V. KALICH: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941), p. 912
- 98) 須藤, 鈴木: *日化*, 74 (1953), p. 142
- 99) H. FISCHER: *Angew. Chem.*, 50 (1937), p. 928
- 100) D. M. HUBBARD: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11 (1939), p. 343
- 101) K. L. CHENG, R. H. BRAY and S. W. MELSTED: *Anal. Chem.*, 27(1955), p. 24
- 102) 須藤: *日化*, 73 (1952), p. 753
- 103) C. MAHR: *Z. Anal. Chem.*, 94 (1933), p. 161
- 104) 須藤: *日化*, 74 (1953), p. 918
- 105) 須藤: 同上, 75 (1954), p. 129
- 106) E. KOVÁCS and H. GUYER: *Z. Anal. Chem.*, 187 (1962), p. 188
- 107) 北川, 早川: *神戸大教育研 (自然科学)*, 18 (1958) p. 24
- 108) 俣野, 川瀬: *材技研報告*, 1 (1958), p. 156
- 109) P. W. WEST and H. COLL: *Anal. Chem.*, 27 (1955), p. 1221
- 110) 小玉: *分析化学*, 4 (1955), p. 447
- 111) C. MERRIT, H. M. HERSHENSON and L. B. ROGERS: *Anal. Chem.*, 25 (1953), p. 572
- 112) 山本: *日化*, 80 (1959), p. 1256
- 113) I. A. STOLYAROVA: *Zh. Analit. Khim.*, 8 (1953), p. 270
- 114) 山本: *分析化学*, 8 (1959), p. 513
- 115) A. M. ARISHKEVICH and Y. I. USATENKO: *Tr. Dnepropetr. Khim-Tekhnol. Inst.*, (1963), p. 27
- 116) H. E. JUNGCKEL and W. KLINGER: *Pharmazie*, 18 (1963), p. 353
- 117) B. BUDESINSKY: *Collection Czech. Commun.*, 28 (1963), p. 1858
- 118) J. C. GUYON and L. J. CLINE: *Anal. Chem.*, 37 (1965), p. 1778
- 119) C. G. CARLSTROM and V. PALVARINNE: *Jernkontorets Ann.*, 146 (1962), p. 453
- 120) S. J. FIANDER: *Analyst*, 80 (1955) p. 476
- 121) 後藤, 鈴木: *日化*, 74 (1953), p. 142
- 122) 渡辺: *分析化学*, 9 (1960), p. 48
- 123) 石原, 岸, 小室: 同上, 11 (1962), p. 932
- 124) R. C. ROONEY: *Analyst*, 83 (1958), p. 83
- 125) 前川, 米山, 藤森: *分析化学*, 10 (1961), p. 345
- 126) 千葉, 菊地: *学振報告*, 19 委 5536 (1959)
- 127) 学振編: *新版鉄鋼化学分析全書*, 第7巻, (1963), p. 183 (日刊工業新聞社)
- 128) 小原, 原口: *学振報告*, 19 委 7740 (1965)
- 129) 榊: *金属学会誌*, 30 (1966), p. 1086
- 130) 梶山, 岩間: *学振報告*, 19 委 7964 (1965)
- 131) 福井, 小島, 松本: 同上, 19 委 7965 (1965)
- 132) 田辺, 五十崎, 桑原: 同上, 19 委 7866 (1965)
- 133) JIS, G 1316 (1963)
- 134) Y. YAMAZAKI: *Rep. Gov. Ind. Chem. Res. Inst. Tokyo*, 53 (1958), p. 213

- 135) 石橋, 永井: 分析化学, 7 (1958), p. 553
- 136) 伊賀, 山下, 上原: 同上, 10 (1961), p. 227
- 137) 斎, 西野: 同上, 9 (1960), p. 886
- 138) 斎, 西野: 同上, 9 (1960), p. 557
- 139) T. KITAGAWA: Review of Polarography, 9 (1961), p. 87
- 140) 山内: 分析化学, 15 (1966), p. 466
- 141) 太田: 金属学会誌, 23 (1957), p. 708
- 142) 黒部, 寺田, 田島: 分析化学, 12 (1963), p. 4
- 143) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952) p. 357 (日刊工業新聞社)
- 144) D. V. BEZUGLI and A. A. AMSHEEVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1963), p. 1045
- 145) M. B. WILLIAMS and J. H. MOSER: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1414
- 146) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 276 (丸善)
- 147) 柳沢: 新鴻医学雑誌, 65 (1951), p. 761
- 148) J. R. W. KERR: Analyst, 85 (1960), p. 244
- 149) K. T. WILLIAMS and R. WILSON: Anal. Chem., 33 (1961), p. 244
- 150) H. HERREROLANCINA and T. S. WEST: ibid, 35 (1963), p. 2131
- 151) J. W. FERGUSON, J. J. RICHARD, J. W. O'LANGLIN and C. V. BANKS: ibid., 36 (1964), p. 796
- 152) A. BEZDEKOVA and B. BUDESINSKY: Collection Czech. Chem. Commun., 30 (1965), p. 818
- 153) 神森, 川瀬, 檜山: 分析化学, 15 (1966), p. 1258
- 154) 前川, 米山, 藤森: 同上, 11 (1962), p. 981
- 155) D. K. BANERJEE, C. C. BUDKE and F. D. MILLER: Anal. Chem., 33 (1961), p. 418
- 156) C. MORFIT and J. I. C. BOOTH: Chem. Gaz. London, 11 (1953), p. 388
- 157) 後藤, 池田, 木村: 金属学会誌, 22 (1958), p. 185
- 158) 太田: 同上, 24 (1960), p. 46
- 159) 武井, 田辺, 寺山: 学振報告, 19 委 5812 (1960)
- 160) 千葉, 菊池: 同上, 19 委 5210 (1958)
- 161) 田辺, 増山, 水牧, 高瀬: 鑄物, 32 (1960) p. 580
- 162) A. ABRAO: Anal. Chem., 37 (1965), p. 437
- 163) A. GLASNER and S. SKURNIK: Israel J. Chem., 2 (1965), p. 363
- 164) 荒川, 岸: 住友金属, 15 (1963), p. 62
- 165) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 298, p. 301 (丸善)
- 166) 塚田, 江藤: 学振報告, 19 委 5637 (1959)
- 167) 後藤, 須藤: 分析化学, 10 (1961), p. 171
- 168) H. GOTO, S. IKEDA and J. KIMURA: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser., A 15 (3) (1963), p. 155
- 169) R. PRIBIL and Z. ROUBAL: Collection Czech. Chem. Commun., 19 (1954), p. 252
- 170) V. D. SKOBETS, E. M. SKOBETS and V. A. CHERNYL: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 1094
- 171) 前川, 米山: 分析化学, 9 (1960), p. 811
- 172) F. W. CHURCH: J. Ind. Hygiene Toxicol., 29 (1947), p. 34
- 173) H. FISCHER and G. LEOPOLDI: Mikrochim. Acta, 1 (1937), p. 30
- 174) B. E. SALTZMANN: Anal. Chem., 25 (1953), p. 493
- 175) J. CHOLAK and D. M. HUBBARD: Ind. End. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), p. 333
- 176) H. BODE: Z. Anal. Chem., 144 (1955), p. 165
- 177) 須藤: 日化, 73 (1952), p. 693
- 178) 前川, 米山: 分析化学, 10 (1961), p. 736
- 179) P. N. KOVALENKO and L. N. MUSAELYANTS: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 753
- 180) 石井, 永長, 須賀: 分析化学, 14 (1965), p. 24
- 181) 西村, 今井, : 同上, 13 (1964) p. 423
- 182) H. S. KARP and G. KRAPP: Talanta, 11 (1964), p. 1365
- 183) A. WALSH: Spectrochim. Acta, 7 (1955), p. 108
- 184) M. D. Amos and P. E. THOMAS: Anal. Chim. Acta, 32 (1965), p. 139
- 185) 遠藤, 中原: 学振報告, 19 委 8292 (1966)
- 186) K. KINSON, R. J. HODGES and C. B. BELCHER: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 134
- 187) K. KINSON and C. B. BELCHER: ibid., 31 (1964), p. 180
- 188) 厚谷: 分析化学, 15 (1966), p. 247
- 189) C. B. BELCHER and H. M. BRAY: Anal. Chim. Acta, 26 (1962), p. 322
- 190) 後藤, 池田, 厚谷: 分析化学, 13 (1964), p. 111
- 191) 鈴木, 武内: 工化, 66 (1963) p. 690
- 192) C. B. BELCHER and K. KINSON: Anal. Chim. Acta, 30 (1964), p. 483
- 193) 鈴木, 武内: 工化, 67 (1964), p. 1207
- 194) D. J. DAVID: Analyst, 86 (1961), p. 730
- 195) K. KINSON and C. B. BELCHER: Anal. Chim. Acta, 30 (1964), p. 64
- 196) W. T. ELWELL: Analyst, 86 (1961), p. 686
- 197) W. T. ELWELL and J. A. F. GIDLEN: Anal. Chim. Acta, 24 (1961), p. 71
- 198) 神森, 田口: Hitachi Sci. Inst. News, 9 (1966), p. 9
- 199) 厚谷: 日化, 88 (1967), p. 179
- 200) L. WILSON: Anal. Chim. Acta, 35 (1966), p. 123
- 201) L. D. SOKOLOVA and K. N. BAGDASAROV: Peredovye Metody Khim. Tekhnol. i. Kontrol'ya Proizv. Sg., (1964), p. 253
- 202) 鈴木: 分析化学, 12 (1963), p. 655
- 203) 神森, 川瀬, 稲本: 同上 14 (1965), p. 1030
- 204) 神森, 川瀬, 檜山: 同上, 15 (1966), p. 370
- 205) T. MOELLAR: Anal. Chem., 22 (1950), p. 686
- 206) H. ONISHI and E. B. SANDELL: Anal. Chim. Acta, 13 (1955), p. 159

- 207) 外崎, 境: 分析化学, 14 (1965), p. 495
208) V. K. KUZNETSOVA: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 1326
209) K. L. CHENG and J. H. YOE: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 344
210) M. K. AKHMEDLI and A. A. BASHIROV: Uch. Zap. Azerb. Gos. Univ., Ser. Khim. Nauk., (1963) (3), p. 39
211) 柴田: 名古屋工技試, 9 (1960), p. 601
212) M. HNILICKOVA and L. SOMMEN: Z. Anal. Chem., 193 (1963) p. 171
213) H. ONISHI: Anal. Chem., 27 (1955), p. 832
214) 石橋, 重松, 西川: 日化, 78 (1957), p. 1139
215) 西村, 今井: 分析化学, 13 (1963), p. 518
216) F. CULKIN and J. P. RILEY: Analyst, 83 (1958), p. 208
217) 鈴木: 分析化学, 13 (1963), p. 655
218) 西村, 今井, 奥村: 同上, 13 (1963), p. 560
219) I. M. KALTHOFF and J. J. LINGANE: Polarography, 2 (1952), p. 518
220) W. M. MACNEVIN and E. D. MOORHEED: J. Am. Chem. Soc., 81 (1959), p. 6382
221) M. KOPANICA and R. PRIBIL: Collection Czech. Chem. Commun., 27 (1962), p. 17.
222) G. W. LATIMER JR: Anal. Chem. Acta, 29 (1963), p. 480
223) 神森: 分析化学, 16 (1967), p. 78
224) H. J. CLULY: Analyst, 76 (1951), p. 523
225) 鈴木, 外林: 分析化学, 12 (1963), p. 376
226) J. L. J. SECO, M. A. PALACIOS and J. M. SISTIAGA: Metales No Ferreos, 5 (1964), p. 63
227) M. BASINSKA and W. RUTKOWSKI: Chem. Anal. (Warsaw) 8 (1963), p. 353
228) R. E. KITSON and M. G. MELLON: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), p. 128
229) A. G. HYBBINETTE and E. B. SANDELL: ibid., 14 (1942), p. 715
230) 岡, 松尾: 日化, 74 (1953), p. 931
231) V. A. NAZARENKO and L. I. VINAROVA: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 1217
232) H. NEWCOMBE, W. A. MCBRYDE, J. BARTLET and F. E. BEAMISH: Anal. Chem., 23 (1951), p. 1023
233) K. KIMURA, H. SANO and M. ASADA: Bull. Chem. Soc. Japan, 29 (1956), p. 640
234) 岡, 松尾: 日化, 77 (1956) p. 1663
235) JIS, G 1232 (1963)
236) 若松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1483
237) 神森, 田口, 小宮: 分析化学, 14 (1965), p. 249
238) 成田, 那須: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 631
239) D. M. MORTIMORE and P. A. ROMANS: J. Opt. Soc. Am., 42 (1952), p. 673
240) G. W. KINGSBURY and R. B. TEMPLE: J. Appl. Chem., 1 (1951), p. 401
241) T. STRIBEL: Z. Angew. Phys., 9 (1957), p. 293
242) 星野: 分析化学, 11 (1962), p. 1032
243) A. M. REZNIK, A. M. ROZEN, S. S. KUROVIN and I. A. APRASKIN: Radiokhimiya, 5 (1963), p. 49
244) N. I. GEL'PERIN, L. N. KOMISSAROVA, L. D. YURCHENKO, A. P. MIRONENKO and S. S. KOROVIN: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavednii. Khim. i Khim. Tekhnol., 8 (1964), p. 402
245) L. I. KONONENKS, R. S. LAUER and N. S. POLUEKTOV: Ukrain Khim. Zh., 25 (1959), p. 633
246) V. I. KUZNETSOV and A. A. NEMODRUK: Conference on Spectrophotometric Methods of Analysis, Moscow, (1955), p. 46
247) E. CERRAI and C. TESTA: Energia Nucleare, 7 (1960), p. 477
248) K. ABRESCH: Angew. Chem., 48 (1935), p. 683
249) E. R. CALEY and H. D. AXILROD: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), p. 242
250) 向山: 化学の領域, 10 (1956), p. 103
251) H. FLASCHKA and F. SADEK: Chemist Analyst, 47 (1958), p. 30
252) A. SOUSA: Anal. Chim. Acta, 22(1960), p. 522
253) B. SEN: ibid., 19 (1958), p. 320
254) V. S. POONJA and H. K. L. GUPTA: Indian J. Appl. Chem., 27 (1964), p. 32
255) I. G. IZHAK: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 1060
256) 萩原, 大前, 市岡: 学振報告, 19 委 7985 (1965)
257) S. PALKIN: J. Am. Chem. Soc., 38 (1916), p. 2326
258) B. GRÜTTNER: Z. Anal. Chem., 133 (1951), p. 36
259) L. B. ROGERS and E. R. CALEY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 209
260) P. F. THOMASON: Anal. Chem., 28 (1956), p. 1527
261) 上杉, 村上: 分析化学, 15 (1966), p. 482
262) 須藤, 小原: 同上, 15 (1966), p. 1327
263) E. B. SANDELL: Calorimetric Determination of Traces of Metals, 2 nd. Ed., (1950), p. 414
264) V. M. DZIOMKO, S. L. ZELICHENOK and I. S. MARKOVICH: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 937
265) D. E. KUEMMEL and H. L. KARL: Anal. Chem., 26 (1954), p. 386
266) H. H. BARBER and I. M. KOLTHOFF: J. Am. Chem. Soc., 50 (1928), p. 1625
267) 重松, 木村: 日化, 73 (1952), p. 117
268) 重松, 木村, 安丸: 金属学会誌, 16 (1952), p. 173
269) E. R. CALEY and L. B. ROGERS: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 32
270) H. HOLZAPFEL, P. NENNING and R. SCHLEGEL:

- Z. Anal. Chem., 213 (1965), p. 401
- 271) R. SELLERI and O. CALDIMI: Anal. Chem., 33 (1961), p. 1944
- 272) 萩原, 大前: 学振報告, 19 委 7886 (1965)
- 273) H. GALL and H. HEINING: Z. Anorg. Chem., 202 (1931), p. 154
- 274) P. TRINDER: Analyst, 78 (1953), p. 180
- 275) F. MORTON: *ibid.*, 70 (1945), p. 247
- 276) H. FLASCHKA: Mikrochim. Acta, 39 (1952), p. 391
- 277) 岩田: 分析化学, 9 (1960), p. 178
- 278) JIS, K 0101
- 279) 加藤, 冲中, 野村: 分析化学, 4 (1955) p. 106
- 280) C. L. FORD: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1578
- 281) W. R. INMAN, R. A. ROGERS and J. A. FOURNIER: *ibid.*, 23 (1951), p. 4821
- 282) 石田: 日化, 77 (1956), p. 238
- 283) 池田: 同上, 78 (1957), p. 1232
- 284) 池田: 同上, 76 (1955), p. 354
- 285) 椿, 守屋: 大阪工技誌季報, 9 (1958), p. 109
- 286) 遠山, 高内: 分析化学, 9 (1960), p. 123
- 287) E. E. H. PITT: Analyst, 88 (1963), p. 399
- 288) H. A. BLOOMER, D. D. TRAMMELL and F. C. RECTOR: J. Lab. Clin. Med., 61 (1963), p. 692
- 289) R. D. THOMAS: Anal. Chem., 38 (1966), p. 785
- 290) 神森, 田口, 高橋, 小池: 分析化学, 14 (1965), p. 702
- 291) 分析化学会編: 分析化学便覧, (1961), p. 364, p. 367 (丸善)
- 292) V. I. KUZNETSOV and Iu. A. BANKOVSKII: Zh. Analit. Khim., 13 (1958), p. 267, p. 507
- 293) R. W. BURKE and J. H. YOE: Talanta, 10 (1963), p. 1267
- 294) T. ARITA and J. H. YOE: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 500
- 295) A. GOEMINNE, M. HERMAN and Z. ELCKHAUT: *ibid.*, 28 (1963), p. 512
- 296) R. T. PFLAUM, M. W. WEHCKING and R. E. JENSEN: Talanta, 11 (1964), p. 1193
- 297) V. WIDTMAN: Chem. Listy, 58 (1964), p. 211
- 298) G. H. AYRES and A. S. MEYER JR: Anal. Chem., 23 (1951), p. 299
- 299) J. J. KIRKLAND and J. H. YOE: *ibid.*, 26 (1954), p. 1340
- 300) R. S. YOUNG: Analyst, 76 (1951), p. 49
- 301) L. D. JOHNSON and G. H. AYRS: Anal. Chem., 38 (1966), p. 1218
- 302) G. H. AYRES and R. W. McCROPY: *ibid.*, 36 (1964), p. 133
- 303) F. E. PIERCY and D. E. RYAN: Can. J. Chem., 41 (1963), p. 667
- 304) A. K. DEY and M. S. RAHAMAN: Analyst, 89 (1964), p. 795
- 305) 川畑, 望月, 三崎: 分析化学, 11 (1962), p. 819, p. 1020
- 306) E. B. SANDELL: Colorimetric Metal Analysis, 3rd. Ed., (1957), p. 721
- 307) JIS, G 2306
- 308) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952), p. 311 (日刊工業新聞社)
- 309) W. G. FREDRICK: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), p. 922
- 310) T. H. MAREN: Anal. Chem., 19 (1947), p. 487
- 311) E. EDWARDS and A. F. VOIGT: *ibid.*, 12 (1949), p. 1204
- 312) 後藤, 柿田: 日化, 73 (1952), p. 339
- 313) R. E. STANTON and A. J. McDONALD: Analyst, 87 (1962), p. 299
- 314) M. P. BEVILLARD: Compt. Rend., 236 (1953), p. 711
- 315) T. V. GURKINA and K. M. KONOVALOVA: Tr. Kazakh. Nauch-Issled. Inst-Mineral Sūr'ya, (1961) (5) p. 249
- 316) Y. C. LEU: Acta. Pharm. Sinica, 7 (1959), p. 171
- 317) E. V. McCHESNEY: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18 (1946), p. 146
- 318) S. G. CLARKE: Analyst, 53 (1928), p. 373
- 319) A. I. KOKORIN: Zavodsk. Lab., 12 (1946), p. 64
- 320) A. I. KOKORIN and N. A. POLOTOBNOVA: Trudy Konnissi Anal. Khim., 7 (1958), p. 205
- 321) 牧島: 工化, 34 (1931), p. 878
- 322) 松尾, 畔柳, 目黒: 分析化学, 12 (1963), p. 515
- 323) R. M. MATULIS and J. C. GUYON: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1391
- 324) D. J. B. GALLIFORD and J. T. YARDLEY: Analyst, 88 (1963), p. 653
- 325) L. A. SOLDATOVA, Z. G. KILINA and G. A. KATAEV: Zh. Analit. Khim., 19 (1964), p. 1267
- 326) A. DYM: Analyst, 88 (1963), p. 232
- 327) T. T. BYKHOVTSEVA and I. A. TSEKOVNITSKAYA: Zavodsk. Lab., 30 (1964) p. 943
- 328) 神森, 向江脇: 学振報告, 19 委 2951 (1953)
- 329) C. L. LUKE: Anal. Chem., 25 (1953), p. 674
- 330) 田中, 河原: 分析化学, 10 (1961), p. 185
- 331) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 231 (丸善)
- 332) L. KIDMAN and C. B. WHITE: Metallurgia, 66 (1962), p. 143
- 333) 角地: 学振報告, 19 委 7637 (1964)
- 334) 川口, 石橋, 杉本: 同上, 19 委, 7347 (1963)
- 335) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説 (1966), p. 567 (丸善)
- 336) 田中: 分析化学, 14 (1965), p. 1165
- 337) 後藤, 柿田: 金属学会誌, 16 (1952), p. 560
- 338) 後藤, 柿田: 日化, 78 (1957), p. 1521
- 339) J. P. WILLIAMS and I. A. SCHWENKER: J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955), p. 367
- 340) J. J. LINGANE: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.,

- 15 (1943), p. 583
- 341) G. W. C. MILNER and L. J. SLEE: *Analyst*, 82 (1957), p. 139
- 342) 後藤, 柿田, 渡辺: *分析化学*, 3 (1954), p. 320
- 343) 太田: *学振報告*, 19 委 5319 (1959)
- 344) 神森, 田口, 吉川: *分析化学*, 15 (1966) p. 458
- 345) S. S. BERMAN, G. R. DUVAL and D. S. RUSSELL: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1392
- 346) R. S. VOLODARSKAYA and G. N. DEREVYANKO: *Zavodsk. Lab.*, 29 (1963), p. 148
- 347) O. V. KONJKOVA: *Zh. Analit. Khim.*, 19 (1964), p. 73
- 348) H. HAMAGUCHI, R. KURODA, R. SUGISITA, N. OMURA and T. SHIMIZU: *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963), p. 61
- 349) 藤永, 桑本, 桑原: *分析化学*, 12 (1963), p. 399
- 350) 重松, 上杉, 田伏: 同上, 12 (1963), p. 267
- 351) J. C. MACDONALD and J. H. YOE: *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963), p. 264
- 352) D. I. RYABCHIKOV, S. B. SAVVIN and Y. M. DEDKOV: *Zh. Analit. Chem.*, 19 (1964), p. 1210
- 353) A. K. DE and S. M. KHOPKAR: *J. Sci. Industr. Res.*, 21 A (1962), p. 131
- 354) J. STARY: *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, (1964), p. 70
- 355) M. P. BELOL'SKII and N. P. POPOV: *Tr. Vses. Nauk-Issled. Geol. Inst.*, 117 (1964), p. 114
- 356) H. ONISHI and C. V. BANKS: *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963), p. 240
- 357) V. P. ZHIVOPISTEV and L. S. KALMYKOVA: *Spektraln i Khim Metody Analiza Materialov*, Sb. Metodik, (1964), p. 146
- 358) D. I. RYABCHIKOV, S. B. SAVVIN and Yu. M. DEDKOV: *Zavodsk. Lab.* 31 (1965), p. 154
- 359) G. K. SHARMA: *J. Proc. Inst. Chemists (India)*, 36 (1964), p. 144
- 360) V. LENHER and C. H. KAO: *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925), p. 769
- 361) V. LENHER and A. W. HOMBERGER: *ibid.*, 30 (1908), p. 387
- 362) 柿田, 浦山: *金属学会誌*, 11 (1947), p. 36
- 363) 米山, 藤森: *学振報告*, 19 委 6448 (1962)
- 364) 神森, 末松: *八幡技研報告, 実験研究35号*, (1954)
- 365) D. NONOVA: *Godishnki Sofiskiia Univ. "Kl. Okhudshti" Khim. Fak.*, 57 (1962-3) p. 113
- 366) A. S. R. MURTY: *Indian J. Chem.*, 3 (1965), p. 298
- 367) V. LENHER and D. P. SMITH: *Ind. Eng. Chem.*, 16 (1924), p. 837
- 368) R. BOCK and D. JACOB: *Z. Anal. Chem.*, 200 (2) (1964), p. 81
- 369) 白石, 斎藤: *岩手工大*, 10 (1957), p. 46
- 370) 神森, 小野: *分析化学*, 15 (1966), p. 290
- 371) 後藤, 柿田, 古川: *日化*, 79 (1958), p. 1513
- 372) F. AOKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26(1953), p. 480
- 373) 吉野: *日化*, 71 (1950), p. 577
- 374) G. G. MASVIN and W. C. SCHUMB: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936), p. 109
- 375) G. S. DESHMUKHE and B. R. SANT: *Analyst*, 77 (1952), p. 272
- 376) W. T. SCHRENK and B. L. BROWNING: *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), p. 2550
- 377) 上野: *キレート滴定法*, (1960), p.342 (南江堂)
- 378) *ASTM Methods Chemical Analysis of Metals*, (1956), p. 93
- 379) S. T. VOLKOV: *Zavodsk. Lab.*, 5 (1936), p. 1429
- 380) V. S. ZEMEL: *ibid.*, 5 (1936), p. 1433
- 381) R. W. HAISTY and M. S. THESIO: *University of Illinois, Urbana*, (1955)
- 382) J. LAMHERT, P. ARTHUR and T. MOORE: *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1101
- 383) J. HASTE and J. GILLIS: *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955), p. 158
- 384) K. L. CHENG: *Anal. Chem.*, 28 (1956), p. 1738
- 385) H. ARIYOSHI, M. KINIWA and K. TOEI: *Talanta*, 5 (1960), p. 112
- 386) M. TANAKA and T. KAWASHIMA: *ibid.*, 12 (1965), p. 211
- 387) 村上, 石井: *工化*, 66 (1963), p. 1652
- 388) P. F. LOTT and P. CUKER: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1159
- 389) G. MILLAZO and E. MEZI: *Ann. Chim. (Roma)*, 52 (1963), p. 853
- 390) F. J. LANGMYHR and I. DAHL: *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963), p. 377
- 391) A. I. BUSEV, N. L. BABENKO and M. HUANY: *Zh. Analit. Khim.*, 18 (1963), p. 972
- 392) F. L. Chan: *Talanta*, 11 (1964), p. 1019
- 393) 三浦, 堤: *分析化学*, 13 (1964), p. 768
- 394) L. BARCZA and S. ZSINDELY: *Z. Anal. Chem.*, 199 (1964), p. 117
- 395) K. L. CHENG and B. L. GOYDISH: *Anal. Chem.*, 35 (1963), p. 1965
- 396) L. M. CUMMINS, J. L. MARTIN and D. D. MAAG: *ibid.*, 37 (1965), p. 430
- 397) K. L. CHENG: *Chemist Analyst*, 45 (1956), p. 67
- 398) 大沼, 加藤, 坂: *学振報告*, 19 委 6144 (1961)
- 399) *学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説*, (1966), p. 318 (丸善)
- 400) 間宮: *分析化学*, 6 (1957), p. 191
- 401) 稲荷田: *日化*, 79 (1958), p. 721
- 402) 藁目, 吉田, 太秦: *分析化学*, 8 (1959) p. 531
- 403) Y. UZUMASA, K. HAYASHI and S. ITO: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (1963), p. 301
- 404) 林, 緒形: *分析化学*, 15 (1966), p. 1120
- 405) G. W. SMITH and S. A. REYNOLD: *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955), p. 151
- 406) 稲荷田: *日化*, 80 (1959), p. 399
- 407) 太秦, 藁目, 林, 吉田: *分析化学*, 11 (1962),

- p. 78
- 408) A. A. FEDOROV and F. V. LINKOVA: Sb. Tr. Tsentr. Nauchn-Issled. Inst. Chernoi Met., 24 (1962), p. 147
- 409) R. A. SCHAEFER: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15 (1943), p. 379
- 410) W. LENHER and H. F. WAKEFIELD: J. Am. Chem. Soc., 45 (1923), p. 1423
- 411) L. MOSER and R. MIKSCH: Monatsh, 44 (1924), p. 349
- 412) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, (1956), p. 247(丸善)
- 413) V. I. MURASHOVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1962), p. 80
- 414) R. A. JOHNSON and F. P. KWAN: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1017
- 415) R. A. JOHNSON and F. P. KWAN: *ibid.*, 23 (1951), p. 651
- 416) K. GEIERSBERGER and A. DURST: Z. Anal. Chem., 136 (1952), p. 11
- 417) W. NIELSCH and L. GIEFER: *ibid.*, 145 (1955), p. 347
- 418) 後藤, 柿田: 分析化学, 3 (1954), p. 299
- 419) H. BODE: Z. Anal. Chem., 144 (1955), p. 90
- 420) 稲荷田: 日化, 79 (1958), p. 968
- 421) S. HIKIME: Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (1960), p. 761
- 422) O. B. SKAAR and F. J. LANGMYHR: Anal. Chim. Acta, 23 (1961), p. 175
- 423) K. L. CHENG: Talanta, 8 (1961), p. 301
- 424) A. I. BUSEV and N. L. BABENKO: Zh. Analit. Khim., 18 (1963), p. 972
- 425) T. L. K'U, F. P. SUDAKOV and Z. F. SHAKHOVA: *ibid.*, 19 (1964), p. 968
- 426) T. L. K'U, F. P. SUDAKOVA: *ibid.*, 19(1964), p. 734
- 427) 神森, 向江脇: 学振報告, 19 委 3633 (1954)
- 428) 太田: 金属学会誌, 23 (1959), p. 581
- 429) 斎, 井出, 峯平: 分析化学, 9 (1960), p. 840
- 430) 前原, 中村: 同上, 12 (1963), p. 584
- 431) Yu. S. LYALIKOV and L. S. KOPANSKAYA: Ukr. Khim. Zh., 30 (1964), p. 91
- 432) E. L. BUSH: Analyst, 88 (1963), p. 614
- 433) E. J. MAIENTHAL and J. K. TAYLOR: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1516
- 434) 川畑, 望月, 梶山, 市橋: 金属学会誌, 28 (1964), p. 619
- 435) 神森, 田口, 吉川: 分析化学: 14 (1965), p. 548
- 436) V. I. KUZNETSOV: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 14 (1944), p. 914
- 437) P. F. THOMASON, M. A. PERRY and W. M. BYERLY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1239
- 438) 石橋, 東: 分析化学, 4 (1955), p. 14
- 439) A. PURUSHOTTAM: Z. Anal. Chem., 145 (1955), p. 245
- 440) T. MOELLER and M. TECOTZKY: Anal. Chem., 27 (1955), p. 1056
- 441) O. MENIS, D. L. MANNING and G. GOLDSTEIN: *ibid.*, 29 (1957), p. 1426
- 442) B. BUDESINSKY: Collection Czech. Chem. Commun., 27 (1962), p. 226
- 443) P. F. LOTT, K. L. CHENG and B. C. H. KWAN: *ibid.*, 32 (1960), p. 1702
- 444) S. B. SAVVIN: Talanta, 8 (1961), p. 673
- 445) A. A. NEMODRUK, N. E. KOCHETKOVA: Zh. Analit. Khim., 17 (1962), p. 330
- 446) 小友: 分析化学, 14 (1965), p. 229
- 447) P. KUSAKUL and T. S. WEST: Anal. Chim. Acta, 32 (1965), p. 301
- 448) S. B. SAVVIN, N. N. BASARGIN and V. P. MAKAROVA: Zh. Analit. Khim., 18(1963), p. 61
- 449) K. TAKIYAMA, E. D. SALESIN and L. GORDON, Talanta, 5 (1958), p. 231
- 450) E. J. BILLOR, B. E. ROBERTSON and R. GROHAM: *ibid.*, 10 (1963), p. 757
- 451) D. BANERJEA and S. V. SURYANARAYANA: Z. Anal. Chem., 202 (1964), p. 161
- 452) J. NEWMAN and P. Klotz: J. Phys. Chem., 67 (1963), p. 205
- 453) G. E. KAPLAN, S. D. MOISEEV, V. M. GAVRILIN, G. L. SEMENOV and V. P. VOROTILIN: Ekstraktsiya, Teoriya Primenenie, Apparature, Sb. Statel, (1962), p. 154
- 454) P. K. GAUR and S. R. MOHANTY: Naturwiss., 50 (1963), p. 614
- 455) R. PRIBIL and E. Kőrös: Magyar Kem. Folyoirat, 64 (1958), p. 55
- 456) J. S. FRITZ, R. T. Oliver and D. J. PIETRZYK: Anal. Chem., 30 (1958), p. 1111
- 457) 上野: キレート滴定法, (1960) p. 311 (南江堂)
- 458) 細川, 桐柴: 分析化学, 14 (1965), p. 161
- 459) H. KÖNIG: Chem. Ztg., 37 (1913), p. 1106
- 460) G. E. F. LUNDELL, J. L. HOFFMAN and H. A. BRIGHT: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1946), p. 368
- 461) W. F. HILLEBRAND: Applied Inorganic Analysis, (1953), p. 469
- 462) J. BORDNER, E. D. SALESIN and L. GORDON: Talanta, 8 (1961), p. 579
- 463) S. V. PATIL: Indian J. Chem., 2 (1964), p. 505
- 464) R. RIPAN and V. SACELEAN: Talanta, 12 (1965), p. 69
- 465) 中園: 日化, 42 (1921) p. 761
- 466) N. H. FURMAN and I. C. SCHOONOVER: J. Am. Chem. Soc., 53 (1931), p. 2561
- 467) E. F. KERN: *ibid.*, 23 (1901), p. 685
- 468) N. J. KANO: J. Chem. Soc. Japan, 43 (1922), p. 333
- 469) W. E. TREADWELL: Helv. Chim. Acta, 5 (1922), p. 732

- 470) *W. D. COOK, F. HAZEL and W. B. McNABB*: Anal. Chem., 22 (1950), p. 654
- 471) *E. R. CALEY and L. B. ROGERS*: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 2202
- 472) *G. SCAGLIARINI and P. PRATESI*: Ann. Chim. Appl., 19 (1929), p. 85
- 473) *K. SOMEYA*: Z. ANARG. Chem., 152 (1926), p. 368
- 474) *R. J. JAWOROWSKI and W. D. BRATTON*: Anal. Chem., 34 (1962), p. 111
- 475) *A. R. MAIN*: *ibid.*, 26 (1954), p. 1507
- 476) *N. BIRUBAUM and S. M. EDMONDIG*: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12 (1940), p. 155
- 477) *I. M. SHREYER and C. F. BASS*: Anal. Chem., 25 (1953), p. 644
- 478) 椿: 分析化学, 4 (1955), p. 77
- 479) *J. KINNUNEN and B. WENNERSTRAND*: Chemist Analyst, 46 (1957), p. 92
- 480) 椿: 分析化学, 4 (1955), p. 357
- 481) *A. A. SMALES and E. FURBY*: Nature, 164 (1949), p. 579
- 482) *E. B. SANDELL*: Colorimetric Determination of Traces of Metals, (1950), p. 601
- 483) 本島, 吉田, 今橋: 分析化学, 11 (1962), p. 1028
- 484) *J. E. CURRAH and F. E. BEAMISH*: Anal. Chem., 19 (1947), p. 609
- 485) *V. F. LYKIVANOV, L. M. MOISEEVA and N. M. KUZNETSOVA*: Zh. Analit. Khim., 16 (1961), p. 448, p. 584
- 486) *J. K. FOREMAN, C. J. RILEY and T. D. SMITH*: Analyst, 82 (1957), p. 89
- 487) *J. H. YOE, F. WILL and R. A. BLACK*: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1200
- 488) 原: 日化, 78 (1957), p. 333
- 489) *M. NAGESWARA-RAO and B. S. V. R. RAO*: Z. Anal. Chem., 14 (1954), p. 161
- 490) *J. KOMENDA*: Chem. Listy, 47 (1953), p. 531
- 491) *R. J. BALTISBERGER*: Anal. Chem., 36 (1964), p. 2369
- 492) *M. R. HAYES and J. S. WRIGHT*: Talanta, 11 (1964), p. 607
- 493) *T. M. FLORENCE and Y. FARRAR*: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1613
- 494) *B. DEV and B. D. JAIN*: Z. Anal. Chem., 196 (1963), p. 178
- 495) *M. OTOMO*: Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (1963), p. 140
- 496) *A. A. NEMODRUK, Yu. P. NOVIKOV, A. M. LUKIN and I. D. KALININA*: Zh. Analit. Khim., 16 (1961), p. 180
- 497) *E. SINGER and M. MATUCHA*: Z. Anal. Chem., 191 (1962), p. 248
- 498) 黒羽, 榊原, 渋谷, 小倉: 分析化学, 15 (1966), p. 569
- 499) 神森, 田口, 吉川: 同上, 14 (1965), p. 111
- 500) *E. SINGER and D. CIRKOV*: Chem. Listy, 58 (1964), p. 203
- 501) *P. N. PALEY, A. A. NEMODRUK and R. Yu. DEBERDEEVA*: Radiokhimiya, 6 (1964), p. 459
- 502) *K. NAITO and T. SUZUKI*: J. Phys. Chem., 66 (1962), p. 989
- 503) *D. G. REID, C. E. STEVERSON, R. B. LEMON and F. K. WRIGLEY*: Progr. Nucl. Energy, Ser. III, 3 (1961), p. 197
- 504) *I. A. TSEKOVNITSKAYA and T. T. BYKHOVTSEVA*: Metody Kolichestv. Opred. Elementov, Leningr. Gos. Univ., (1964), p. 101
- 505) *V. I. TIKHOMIROV, A. A. KUZNETSOVA and E. D. BATOROVSKAYA*: Radiokhimiya, 6 (1964) p. 173
- 506) *R. F. ROLF*: Anal. Chem., 36 (1964), p. 1398
- 507) *G. S. PETIT, J. E. McCALL and C. A. KIEN-BEGER*: U. S. At. Energy Comm., K-1524(1964)
- 508) *F. MANNONE, C. STOPPA and G. SANSONO*: *ibid.*, EUR-191 i Accession No. 4241 (1964)
- 509) *G. E. F. LUNDELL, J. I. HOFFMAN and H. A. BRIGHT*: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1946), p. 41
- 510) *R. J. GEST and J. B. ZIMMERMAN*: Anal. Chem., 27 (1955), p. 931
- 511) *N. H. FARMAN*: *ibid.*, 21 (1949), p. 1325
- 512) *N. R. ANDERSON and D. M. HERCULES*: *ibid.*, 36 (1964), p. 2136
- 513) 井出, 友永: 分析化学, 14 (1965), p. 69
- 514) *J. KORKISCH and F. TERA*: J. Chromatog., 8 (1962), p. 510
- 515) *F. T. BIRKS, G. J. WELDRICK and A. M. THOMAS*: Analyst, 89 (1964), p. 36
- 516) *F. NAKASHIMA*: Anal. Chim. Acta, 28 (1963), p. 54
- 517) *J. KORKISCH and F. TERA*: Z. Anal. Chem., 186 (1962), p. 290
- 518) *T. A. FERRARS and W. F. CZYRKILIS*: U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv. A. D., 274 (1962), p. 636
- 519) *H. GREEN*: BCIRA, J., 12 (1964), p. 632
- 520) 成田, 那須: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 632
- 521) 神森: 分析化学, 16 (1957), p. 142
- 522) *T. P. SARMA and B. S. V. RAGHAVARAO*: J. Sci. Ind. Research, 14B (1955), p. 450
- 523) *R. W. RINEHART*: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1820
- 524) *A. SITARAMACHANDRAMURTHY, T. P. SARMA and B. S. V. RAGHAVA RAO*: Z. Anal. Chem., 145 (1955), p. 418
- 525) *J. P. YOUNG, J. C. WHITE and R. G. BALL*: Anal. Chem., 32 (1960), p. 928
- 526) *J. HERRINGTON and K. C. STEED*: Anal. Chim. Acta, 22 (1960), p. 180
- 527) 柴田: 名古屋工技誌, 10 (1961), p. 712
- 528) *K. TONOSAKI and M. OTOMO*: Bull. Chem. Soc. Japan, 35 (1962), p. 1683

- 529) S. SHIBATA, F. TAKEUCHI and T. MATSUMAE: Anal. Chim. Acta, 21 (1959), p. 177
- 530) L. S. SERDYUK and G. P. FEDORVA: Zh. Analit. Khim., 15 (1960), p. 287
- 531) 岡田, 金子, 後関: 分析化学, 12 (1963), p. 850
- 532) 石田: 同上, 15 (1966), p. 829
- 533) K. S. BERGSTRESSER and G. R. WATERBURY: U. S. At. Energy Comm., LA-3123 (1964), p. 10
- 534) 岡田, 金子, 後関: 電試彙, 27 (1963), p. 521
- 535) 服部, 東原, 山本: 分析化学, 14 (1965), p. 1044
- 536) 学振編: 鉄鋼化学分析全書, 旧版下巻, (1952), p. 314 (日刊工業新聞社)
- 537) F. P. TREADWELL and W. T. HALL: Analytical Chemistry, 2 (1951), p. 667
- 538) Y. OKA and T. KANNO: Sci. Pepts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A2 (1951), p. 802
- 539) 向山, 一瀬: 分析化学, 9 (1960), p. 1041
- 540) F. E. FALLER: Z. Anal. Chem., 139 (1953), p. 15
- 541) W. BIEDERMANN and G. SCHWARZENBACH: Chimia (Switz), 2 (1948), p. 56
- 542) K. L. CHENG: Anal. Chem., 30 (1958), p. 243
- 543) 若松: 金属学会誌, 24 (1960), p. 504
- 544) H. A. BRIGHT: Bur. Standards J. Resarch, 12 (1934), p. 383
- 545) I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd. Ed., p. 362
- 546) JIS, H 1311 (1958)
- 547) 木羽, 佐藤: 日化, 61 (1940), p. 133
- 548) S. H. SIMONSEN and P. CHRISTOPHER: Anal. Chem., 26 (1954), p. 681
- 549) B. A. PLATUNOV and E. P. MIKHAILOVSKAYA: Uchenye Zapiski Leningr. Gos. Univ., No. 169, Ser. Khim. Nauk 13, (1953), p. 189
- 550) 若松: 金属学会誌, 21 (1957), p. 213
- 551) H. FISCHER and G. LEOPOLDI: Z. Anal. Chem., 107 (1937), p. 241
- 552) R. M. RUSH and J. H. YOE: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1345
- 553) S. IJIMA and J. HASHIMOTO: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 73 (1952), p. 900
- 554) S. IJIMA and J. HASHIMOTO: ibid., 74 (1953), p. 256
- 555) A. KAWASE: Talanta, 12 (1965), p. 195
- 556) H. POHL: Z. Erzbergbau Metallhüttenw., 16 (1963), p. 18
- 557) 宮島: 分析化学, 13 (1964), p. 257
- 558) C. HUFFMAN JR., H. H. LIPP and L. F. RADER: Geochim. Cosmochim. Acta, 27 (1963), p. 209
- 559) 吉野, 小島: 分析化学, 4 (1955), p. 311
- 560) 後藤, 柿田, 鈴木: 金属材料の光度定量法, (1956), p. 111 (丸善)
- 561) 太田: 金属学会誌, 23 (1959), p. 160
- 562) 太田: 同上, 24 (1960), p. 82
- 563) 武井: 学振報告, 19 委 5806 (1960)
- 564) 辻川, 奥山: 同上, 19 委 5988 (1960)
- 565) 学振編: 新版鉄鋼化学分析全書, 第6巻, (1963), p. 171 (日刊工業新聞社)
- 566) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 9 (1960), p. 244
- 567) 加瀬, 米井: 学振報告, 19 委 6303 (1961)
- 568) 田島, 寺田, 黒部: 分析化学, 11 (1962), p. 69
- 569) 大久保, 上原: 同上, 11 (1962), p. 761
- 570) D. C. STEWART and D. KATO: Anal. Chem., 30 (1958), p. 161
- 571) 渡辺: 分析化学, 9 (1960), p. 736
- 572) 学振編: 鉄鋼迅速分析法-続-付解説, (1966), p. 335 (丸善)
- 573) 若松: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 638
- 574) B. J. BARNONG and J. L. MARIARTY: Anal. Chem., 34 (1962), p. 871
- 575) J. S. FRITZ, M. J. RICHARD and W. J. LANE: ibid., 30 (1958), p. 1792
- 576) 高野: 分析化学, 15 (1966), p. 1087
- 577) K. N. MUNSHI and A. K. DEY: Anal. Chem., 36 (1964), p. 2003
- 578) S. SHIBATA: Anal. Chim. Acta, 28 (1963), p. 388
- 579) B. BUDINSKY and A. BEZDEKOVA: Z. Anal. Chem., 196 (1963), p. 172
- 580) K. V. TSEKASAVICH and N. S. POLUETROV: Zh. Analit. Khim., 19 (1964), p. 1309
- 581) V. KNORRE: Ber., 32 (1900), p. 1924
- 582) 関本, 高佐: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 255
- 583) A. A. AMSHEEVA and D. A. BEZYGLYI: J. Anal. Chem. U. S. S. R. 16 (1961), p. 683
- 584) S. S. AHLUWALIA and J. KORKISCH: Anal. Chem. Acta, 31 (1964), p. 552
- 585) 三角: 日化, 74 (1953), p. 67
- 586) 関本, 松本, 小田: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 257
- 587) H. J. THOMANN and U. JUNGHANS: Ueue Hütte, 7 (1962), p. 421
- 588) T. N. NAZARCHUK, V. P. KOPYLOVA and N. K. CHUGUNNAYA: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 298
- 589) H. GREEN: BCIRA, J., 11 (1963), p. 384
- 590) J. E. ROBERTS and M. J. RYTERBAND: Anal. Chem., 37 (1965), p. 1585
- 591) E. A. NECHAEVA and T. M. KHOLODKOVA: Zavodsk. Lab., 29 (1963), p. 803
- 592) I. E. LEV and M. S. KORTUN: ibid., 28 (1962), p. 273
- 593) H. J. GRABNER: Z. Anal. Chem., 201 (1964), p. 401
- 594) L. S. SERDYUK and V. S. SMIRNAYA: Zh. Analit. Khim., 20 (1965), p. 161
- 595) L. M. BUDANOVA and S. N. PINAEVA: ibid., 20 (1965), p. 320
- 596) H. ONISHI and C. V. BANKS: Anal. Chem., 35 (1963), p. 1887
- 597) S. P. SANGAL: Microchem. J., 8 (1964), p. 169
- 598) O. MENIS, T. C. RAINS and J. A. DEAN: Anal. Chem., 31 (1959), p. 217
- 599) 後藤, 須藤: 日化, 81 (1960), p. 80
- 600) S. SHIBATA: Anal. Chim. Acta, 21 (1958), p. 177
- 601) S. P. SANGAL and A. K. DEY: Chim Anal. (Paris), 46 (1964), p. 223
- 602) S. P. SANGAL: J. Prakt. Chem., 29 (1965), p. 76
- 603) L. S. SERDYUK and V. S. SMIRNAYA: Zh. Analit. Khim., 20 (1965), p. 161