

スズ(II)－強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量

三浦恭之, 土屋真司, 神戸 究, 藤尾克彦

東海大学 理学部 化学科

(2011 年 9 月 16 日受付; 2011 年 9 月 28 日受理)

Spectrophotometric Determination of Sulfur Based on Its Reduction with Tin(II)-Strong Phosphoric Acid and Formation of Thiocyanate

by

Yasuyuki MIURA, Masashi TUCHIYA, Motomu KANBE and Katsuhiko FUJIO

Department of Chemistry, School of Science, Tokai University

(Received on Sept. 16, 2011; accepted on Sept. 28, 2011)

Abstract

A method is developed for determining total amounts of sulfur in solid samples such as metal, soil and activated carbon. Sulfur in these samples was reduced to sulfide in tin(II)-strong phosphoric acid by heating and the sulfide was introduced completely as hydrogen sulfide into the absorber vessel containing a mixture solution of iodine and cyanide; the hydrogen sulfide could be instantly and quantitatively converted into thiocyanate. The thiocyanate was measured spectrophotometrically at 460 nm as an its iron (III) complex. The applicability and reliability of the proposed method was confirmed by determining total amounts of sulfur in standard

steel materials, SRM 64c and SRM 32e. This method was successfully applied to the determination of total amounts of sulfur in electrolytic iron and antimony. The mean content of total sulfur found were $0.671 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for the electrolytic iron with a standard deviation (SD) of $0.015 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and a relative standard deviation (RSD) of 2.2% and $0.380 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for antimony with $\text{SD} = 0.0033 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $\text{RSD} = 0.9\%$. And also total amounts of sulfur in soil and activated carbon samples could be determined.

1 緒 言

硫黄は単体, 硫化物, 酸化物, オキシ酸塩, チオシアン酸塩といった種々の形態で存在し [1], それらが土壌 [2], 岩石 [3], 鉄鋼 [4] などに含まれている。これら試料中の硫黄成分の分析に当たっては, 個々の試料をどのように処理すればいいかを知ることが必要である [1]。固体試料中の硫黄成分の分析には硫黄を加熱燃焼させて二酸化硫黄を生成させる方法 (燃焼法) [5-8], 塩酸によって試料を溶解させて硫化物イオンを生成させる方法 [9, 10], 臭素を用いて溶解して硫酸イオンにまで酸化する方法 [11], 塩酸と硝酸の混酸によって硫酸まで酸化して得られる硫酸イオンをよう化水素酸-次亜りん酸によって硫化物イオンに還元する方法 [12] およびスズ (II) -強りん酸 [13-17] によって硫化物イオンに還元する方法などの処理法が報告されている。この場合, 二酸化硫黄の測定にはテトラクロロ水銀 (II) の存在下でパラローズアニリンとホルムアルデヒドを用いる吸光光度法 [5], テトラクロロ水銀 (II) との錯イオンを紫外部で吸光光度測定する方法 [6] や電量滴定法 [8], 硫化物イオンに対してはよう素滴定法 [7], ろ紙に含浸させた鉛イオンと反応させて生じる硫化鉛の沈殿による光反射を測定する方法 [9,10], *N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 [12] や *p*-アミノジメチルアニリン [14] との反応を利用する吸光光度測定法および 2,2'-ピリジルベンゾイミダゾール水銀 (II) との反応を利用する蛍光光度測定法 [15], 硫酸イオンの測定には一定過剰量のバリウムイオンを加えて硫酸バリウムを生成させて過剰量のバリウムイオンを EDTA 標準溶液で滴定 [11] する方法などが報告されている。最近では高価な誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用する金属中の硫黄の定量法も報告されている [18-20]。

著者らは, これまでにケイ酸塩岩石中の硫黄をスズ (II) -強りん酸を用いて硫化物イオンに還元し, さらに硫化物イオンをチオシアン酸イオンに変えてチオシアン酸鉄 (III) 錯イオンとして吸光度測定する方法 [16], 土壌中の遊離硫黄をエタノールにソックスレー抽出法で溶解させ, 亜硫酸イオンと反応させてチオ硫酸イオンを生成させ, チオ硫酸イオンをよう素 [2] や過マンガン酸イオン [21] を用いて吸光光度測定する方法を報告してきた。本研究では, 土壌や鉄鋼等の多種類の固体試料中の硫黄の分析に利用できる方法の開発を目的として検討を行なった。その結果, 固体

スズ(II)－強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量
試料をスズ(II)－強りん酸と加熱することによって全ての硫黄成分を硫化物イオンに還元し、これをシアン化物イオンとよう素の混合液中でチオシアン酸イオンに変え、これをチオシアン酸鉄(III) 錯イオンとして吸光度測定し、土壌、金属、活性炭素といった試料中の硫黄を定量する方法を確立することができた。本法を National Institute of Standards and Technology の標準金属試料の硫黄の定量にも応用したところ、良好に分析できることが分かった。

2 実験

2.1 試薬

水は水道水を2回蒸留した再蒸留水を使用した。試薬は市販の特級品を精製せずにそのまま使用した。

スズ(II)－強りん酸溶液：オルトリン酸(和光純薬工業株式会社製、式量 98.0, 純度 85%, $d=1.7$) 225 mL を丸底フラスコ (Fig. 1) に採り、マントルヒータを使用して 250°C で約 1 時間加熱して脱水し、強りん酸を調製した。室温まで冷却した後、これに塩化スズ(II)・二水和物(和光純薬工業株式会社製、式量 225.65, 純度 97.0%) 59.67 g を加え、窒素を流しながら 280° で 15 分間加熱して溶解させた。またこのとき発生する塩化水素は窒素を流すことによってスズ(II)－強りん酸溶液から除去され、同時に気体となる不純物も除去された。得られたスズ(II)－強りん酸溶液は室温まで冷やして透明のガラス製試薬瓶に保存した。

チオシアン酸イオンの標準溶液：チオシアン酸カリウム(和光純薬工業株式会社製、式量 97.18, 純度 99.5%) 10.75 g を水に溶かし、1 L に希釈することによって約 0.1 M 溶液を調製した。この溶液は硝酸銀の標準溶液を用いる Volhard 沈殿滴定法によって標定し、実験には水で適宜希釈して使用した。

硫化物イオン標準溶液：硫化ナトリウム・九水和物(和光純薬工業株式会社製、式量 240.18, 純度 98%) の大きな結晶を脱酸素水(再蒸留水を約 30 分間沸騰させて溶存酸素除去し、室温まで冷やした)で洗浄し、結晶表面に付着した水をろ紙で拭き取り、その 2.4 g を秤にとって脱酸素水に溶解し、200 mL まで希釈した。この溶液はよう素滴定法によって標定して脱酸素水で適宜希釈して実験に使用した。 10^{-7}M レベルの溶液中では硫化物イオンは容易に空気酸化を受けるために調製後 30 分間以内使用した。

シアン化物溶液：シアン化ナトリウム(和光純薬工業株式会社製、式量 49.01, 純度 95.0%) 5.2 g を水に溶かし、250 mL に希釈することによって 0.4 M 溶液を調製した。

よう素メタノール溶液：よう素(和光純薬工業株式会社製、式量 126.9, 純度 99.8%) 0.635 g を少量のメタノールに溶かし、メタノールで 500 mL に希釈することによって 0.01 M よう素メタノール溶液を調製した。

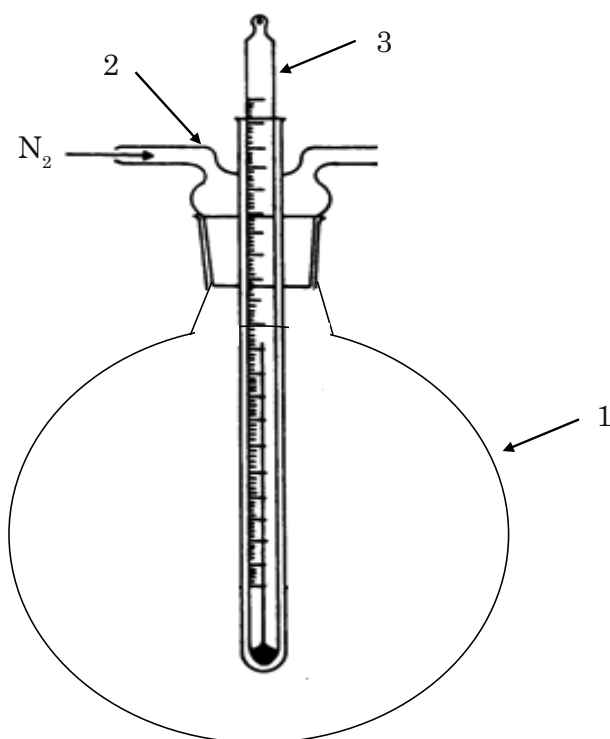


Fig. 1: Apparatus for the preparation of tin(II)-strong phosphoric acid.

1, flask (300 mL) with round bottom; 2, cap with both gas-introducing tube and thermometer-protecting tube; 3, thermometer (360°C).

鉄 (III) の過塩素酸溶液：硝酸鉄 (III)・九水和物 (和光純薬工業株式会社製, 式量 404.00, 純度 99.0%) 306.1 g を過塩素酸 (和光純薬工業株式会社製, 式量 100.46, 純度 60%) 217.6 mL に溶かし, 水で 500 mL に希釈することによって 1.5 M 硝酸鉄 (III) の 4 M 過塩素酸溶液を調製した。

緩衝溶液：0.2 M アンモニア水と 0.2 M 塩化アンモニウム溶液を 1:1 の体積比で混合することによって pH 9.5 のアンモニア緩衝溶液を調製した。

合成混合固体試料：シリカゲル入りデシケーター中で乾燥させた各試薬を正確に量り採り, メノウ製乳鉢中でよく擦りつぶし (約 80 メッシュ) して混合した。得られた試料はデシケーター中に保存した。合成固体試料 A はりん酸二水素カリウム (和光純薬工業株式会社製の KH_2PO_4 , 式量 136.09, 純度 99.0%) 10.44545 g, 炭酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社製の Na_2CO_3 , 式量

スズ (II) - 強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量

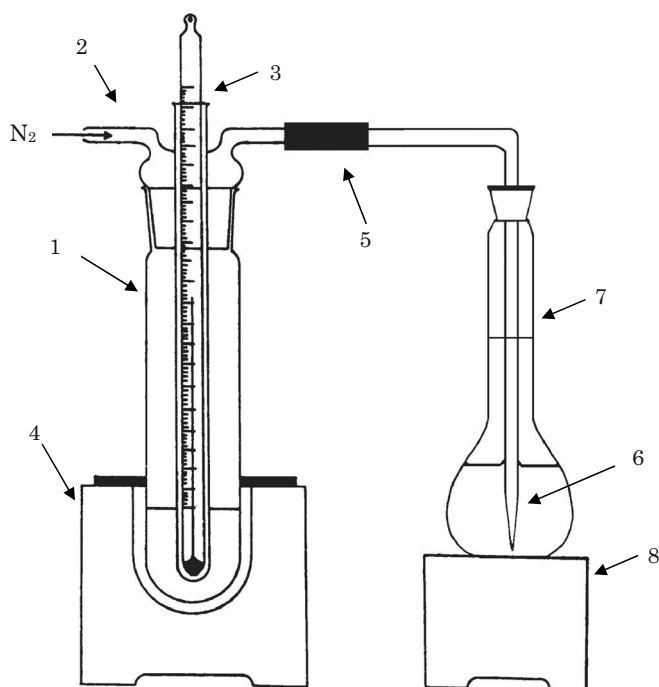


Fig. 2: Apparatus both for the evolution of hydrogen sulfide from solid samples by their decomposition with tin (II)-strong phosphoric acid and for the conversion of the hydrogen sulfide into thiocyanate.

1, 80-mL glass-stoppered vessel; 2, cap with both gas-introducing tube and thermometer-protecting tube; 3, thermometer (360°C); 4, electric furnace with thermo-regulator; 5, silicone rubber tubing; 6, gas disperser; 7, absorber vessel (25-mL calibrated flask); 8, vessel supporter.

105.99, 純度 99.5%) 6.89810 g, 塩化ナトリウム (和光純薬工業株式会社製の NaCl, 式量 58.44, 純度 99.9%) 2.95230 g および硫酸カルシウム・二水和物 (和光純薬工業株式会社製の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 式量 172.18, 純度 99.5%) 0.08365 g を混合した。この合成試料 A は試料 1000 mg 中に硫黄原子を 0.761 mg (2.37×10^{-2} mmol) 含む。合成固体試料 B はりん酸二水素カリウム (和光純薬工業株式会社製の KH_2PO_4 , 式量 136.09, 純度 99.0%) 9.86747 g, 塩化ナトリウム (和光純薬工業株式会社製の NaCl, 式量 58.44, 純度 99.9%) 4.90030 g, 塩化ニッケル・六水和物 (和光純薬工業株式会社製の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 式量 237.69, 純度 98.0%) 7.98968 g および硫酸銅 (II)・

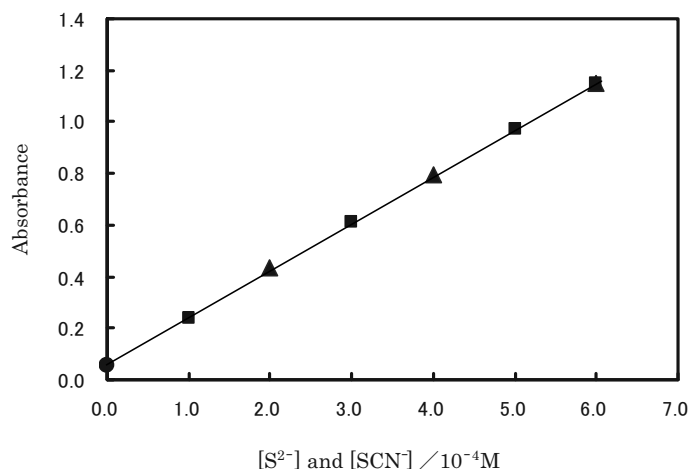


Fig. 3: Calibration plots for sulfide and thiocyanate by procedure 1. ●, Reagent blank; ■, sulfide; ▲, thiocyanate

五水和物 (和光純薬工業株式会社製の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 式量 349.68, 純度 99.5%) 0.13865 g を混合した。この合成試料 B は試料 1000 mg 中に硫黄原子 0.774 mg (2.43×10^{-2} mmol) を含む。

2.2 装置と器具

固体試料中の硫黄の硫化物イオンへの還元と硫化水素発生とその吸収は Fig. 2 に示す装置を使用して行なった。硫化水素発生管の加熱には山陽理化学機器製作所の SYK 型電気炉を使用した。固体試料の秤量には Mettler Toledo 株式会社製 H16 型天秤を使用した。窒素の流量の調節には小島社製の KOJIMA KOFLOC RK130 型フローメータを使用した。篩は三田村理研株式会社製 STANDARD SCREEN SEIVE, MESH No. 80 を使用した。pH の測定には日立－堀場社製の M－7 型 pH メータを使用した。吸光度は島津製作所株式会社製の UV－240 型自記分光光度計 (光路長 10 mm のガラスセル) を使用し、波長 460 nm で測定した。

2.3 操作

2.3.1 操作 I (硫化物イオンの定量)

25 mL のメスフラスコに pH 9.5 のアンモニア緩衝溶液 2 mL, 0.4 M シアン化ナトリウム溶液 2 mL および 0.01 M よう素メタノール溶液 1.5 mL を採り, これに 6.0×10^{-4} M までの硫化物イオンを含む試料溶液 10 mL を加える。このとき溶液の pH は 9.9 に調節され, 1 mol の硫

スズ (II) - 強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量

Table 1: Effect of amount of tin(II)-strong phosphoric acid on the reduction of sulfur species.

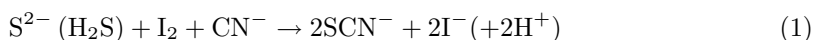
Tin(II)-strong phosphoric acid / mL	Sample A ^a / g	Sulfur found / mg	Sulfur content		Error, %
			mg / g	%	
			0.761 ^b	0.0761 ^b	
5	0.12273	0.0941	0.767		
	0.12562	0.0938	0.747		
			av. 0.757	0.0757	-0.53
10	0.10580	0.0809	0.765		
	0.12673	0.0976	0.770		
			av. 0.768	0.0768	0.92
15	0.11178	0.0844	0.755		
	0.10662	0.0819	0.768		
			av. 0.762	0.0762	0.13

a, Sample A was prepared by mixing KH_2PO_4 (10.44545g), Na_2CO_3 (6.89810g), NaCl (2.95230g) and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.08365g).

b, Content of sulfur calculated in a mixed sample A

av., average

化物イオンは反応式 (1) に従って, 1 mol のチオシアン酸イオンを化学量論的に生成する。



次は 1.5 M 硝酸鉄 (III) の 4 M 過塩素酸溶液 3 mL を加えて全量を水で 25 mL とし, 生成したチオシアン酸鉄 (III) 錯イオンの吸光度を波長 460 nm で測定する。

2.3.2 操作 II (固体試料中の硫黄の定量)

硫化水素発生管に試料 (0.1~0.3 g) を正確に量り採り, 次にスズ (II) - 強りん酸溶液 10 mL を加えて Fig. 2 に示すように電気炉にセットし, 窒素を毎分 50 mL の流量で流しながら 280°C で 30 分間以上 (45 分間) 加熱する。このとき, 発生した硫化水素を 25 mL のメスフラスコ (pH

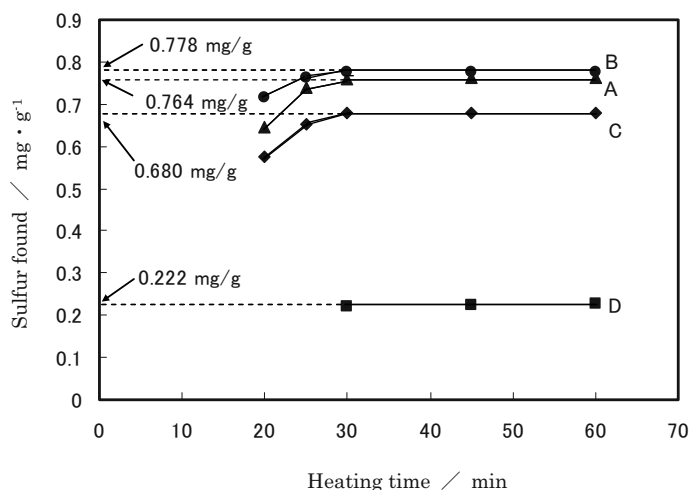


Fig. 4: Effect of heating time at 280°C on the reduction of sulfur species in solid samples by their decomposition with tin (II)-strong phosphoric acid.

A, sample A was prepared by mixing KH_2PO_4 (10.44545g), Na_2CO_3 (6.89810g), NaCl (2.95230g) and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.08365g).

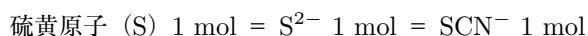
B, sample B was prepared by mixing KH_2PO_4 (9.86747g), NaCl (4.90030g), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.98968g) and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.13865g).

C, National Institute of Standard & Technology, SRM 64c.

D, National Institute of Standard & Technology, SRM 32e.

9.5 のアンモニア緩衝溶液 2 mL, 0.4 M シアン化ナトリウム溶液 2 mL, 0.01 M よう素メタノール溶液 1.5 mL および 2.3.1 操作 I での硫化物イオン試料溶液の代わりに水 10 mL の混合溶液) に導入して吸収させる。

ここでは反応式 (1) に示すように 1 mol の硫化水素から 1 mol のチオシアン酸イオンが定量的に生成される。その後, 1.5 M 硝酸鉄 (III) の 4 M 過塩素酸溶液 3 mL を加えて全量を水で 25 mL とし, 2.3.1 操作 I と同様に吸光度を測定する。硫黄 (硫黄原子として) の定量は次の関係式に基づく。



スズ (II) - 強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量

3 結果と考察

3.1 硫化物イオンからチオシアン酸イオンの生成

2.3.1 操作 I に従って硫化物イオンの検量線を作成した。その結果を Fig. 3 に示す。横軸の硫化物イオンとチオシアン酸イオンの濃度をモル濃度で表し、同じ濃度目盛りで示したとき、硫化物イオンの検量線はチオシアン酸イオンのグラフに完全に一致し、両者とも直線であった。このことから、2.3.1 操作 I の条件下では、 6.0×10^{-4} M までの濃度範囲の硫化物イオンは反応式 (1) に従って化学量論的にチオシアン酸イオンを生成することが分かった。

3.2 スズ (II) - 強りん酸溶液の量の効果

合成固体試料中の硫黄を硫化水素に還元するときのスズ (II) - 強りん酸溶液の量の効果を 2.3.2 操作 II に従って測定した。合成固体試料 A を用いて得られた結果を Table 1 に示す。スズ (II) - 強りん酸溶液を 5 mL, 10 mL および 15 mL 使用し、加熱時間を 45 分間と定めて硫黄を定量したところ、スズ (II) - 強りん酸溶液のいずれの量 (5, 10, 15 mL) を使用しても、合成固体試料 A 中の硫黄は硫化物イオンにまで還元され、良好に定量できることが分かった。したがって 2.3.2 操作 II ではスズ (II) - 強りん酸溶液を 10 mL 使用することにした。

3.3 硫黄を硫化水素に還元するときの加熱時間の効果

合成固体試料 A と B および National Institute of Standard & Technology の SRM 標準鉄鋼試料について、2.3.2 操作 II で加熱時間だけを変えて硫黄を分析した。硫黄の含有量が $0.761 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ の合成固体試料 A, $0.774 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ の合成固体試料 B, $0.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ の SRM 64c, $0.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ の SRM 32e について得られた結果を Fig. 4 に示す。合成固体試料および SRM 標準鉄鋼試料中の硫黄は 30~60 分間の加熱によって完全に還元され、2.3.2 操作 II によって良好に定量できることが分かった。このことから 2.3.2 操作 II での加熱時間は 45 分間行うことにした。

3.4 SRM 標準鉄鋼および市販の電解鉄とアンチモン中の硫黄の定量と分析精度

SRM 64c と SRM 32e の標準金属試料と和光純薬工業株式会社から市販されている電解鉄とアンチモン中の硫黄を 2.3.2 操作 II によって分析した。得られた結果を Table 2 に示す。6 回の繰り返し硫黄の定量値の平均は SRM 64c に対して $0.680 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (保証値 = $0.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) と標準偏差 (SD) と相対標準偏差 (RSD) はそれぞれ $0.0032 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と 0.5% であり、SRM 32e では定量値が $0.218 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (保証値 = $0.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) と SD = $0.0057 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ と RSD = 2.6% であった。また、電解鉄とアンチモンの硫黄含有量 (6 回定量値の平均) はそれぞれ 0.671

Table 2: Application of the proposed method to determination of sulfur in SRM and Metal samples.

Sample	Sulfur found / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	SD ^a / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	RSD ^b , %
SRM 64c ^d	0.67 ^c		
	0.680 (n=6)	0.0032	0.5
SRM 32e ^e	0.21 ^c		
	0.218 (n=6)	0.0057	2.6
Electrolytic iron ^f	0.671 (n=6)	0.0150	2.3
Antimony ^g	0.380 (n=6)	0.0033	0.9

a, Standard deviation.

b, Relative standard deviation.

c, Certificated sulfur content.

d, National Institute & Technology, Standard Reference Material (High-Carbon Ferrochromium).

e, National Institute & Technology, Standard Reference Material (Nickel-Chromium Steel).

f, Wako Pure Chemical Industries, LTD. Electrolytic Iron (Powder)

g, Wako Pure Chemical Industries, LTD. Antimony (Powder)

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (SD = $0.015 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD = 2.2%) と $0.380 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (SD = $0.0033 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD = 0.9%) で, 良好な結果が得られた。

3.5 土壌および市販の活性炭素中の硫黄の定量

80 メッシュの篩にかけた土壌および市販の活性炭素 (和光純薬工業株式会社製活性炭素) および無水硫酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社製 Na_2SO_4 , 式量 142.04, 純度 99.0%) はシリカゲル入りデシケーター中で乾燥させた。2.3.2 操作 II にしたがって土壌中の硫黄の分析を 6 回繰り返した結果, 硫黄の含有量は平均値 0.0323% ($0.323 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) であることが分かった (Table 3)。また活性炭素中の硫黄の分析した結果も Table 3 に示す。硫黄の含有量は 0.0612% ($0.613 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) であった。

スズ (II) - 強りん酸による還元とチオシアン酸イオン生成に基づく固体試料中の硫黄の吸光光度定量

Table 3: Analysis of sulfur species of real solid samples.

Samples	Taken / mg	Sulfur found / 10^{-3}mg	Sulfur content in sample	
			/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	%
Soil ^a	155.18	50.0	0.322	0.0322
	186.48	60.0	0.322	0.0322
	205.94	67.7	0.329	0.0329
	202.57	66.0	0.326	0.0326
	210.04	66.7	0.318	0.0318
	219.18	72.2	0.320	0.0320
			av. 0.323	av. 0.0323
Activated carbon ^b	140.12	85.9	0.613	0.0613
	140.15	85.6	0.611	0.0611
			av. 0.612	av. 0.0612

a, Soil sample was collected in tokai university campus and kept to driness in a desiccator with silica gel for several days. This was milled by using a glass mortar and pestle and passed through a 80-mesh screen.

b, Analytica 1 grade reagent (Wako Pure Chemical Industries, LTD.).

4 結 言

土壌および金属などの固体試料に種々の形態で含まれている硫黄をスズ (II) - 強りん酸を用いて加熱することによって硫化物イオンにまで還元し、この硫化物イオンを硫化水素として吸収液 (pH を 9.9 に調節したシアン化ナトリウムとよう素メタノールの混合溶液) を含む 25 ml のメスフラスコに導入し、1 mol の硫黄原子から 1 mol のチオシアン酸イオンを生成させた。生成したチオシアン酸イオンを鉄 (III) との錯イオン (橙赤色) として吸光度測定することによって硫黄原子を分析する方法を開発した。本法を標準金属試料 (SRM) 中の硫黄の分析に応用したところ、定量結果は SRM 試料の硫黄含有保証値とよく一致し、金属試料中硫黄を定量できることがわかった。また、土壌、活性炭素、電解鉄、アンチモンといった固体試料中の硫黄の分析に応用したところ、良好に定量できることが分かった。

参考文献

- [1] 康 智三, 内海 喻, “新実験化学講座 9, 分析化学 I”, p.211 (1976) (丸善).
- [2] 三浦恭之, 堀江洋二, 康 智三, 分析化学, **44**, 529 (1995).
- [3] Y. Arikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 885 (1987).
- [4] 稲本 勇, 大槻 孝, 鉄と鋼, **80**, 7 (1994).
- [5] J. G. S. Gupta, *Anal. Chem.*, **35**, 1971 (1963).
- [6] 蟻川芳子, 小沢竹二郎, 岩崎岩次, 分析化学, **24**, 497 (1975).
- [7] J. G. Sen Gupta, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 519 (1970).
- [8] 水谷清澄, 成田正尚, 鉄と鋼, **57**, 623 (1971).
- [9] T. Tanaka, K. Kawahara, E. Tateo, A. Mizuike, Y. Hayakawa, A. Ono, M. Saeki, *Anal. Sci.*, **8**, 629 (1992).
- [10] T. Tanaka, E. Tateo, A. Mizuike, Y. Hayakawa, A. Ono, M. Saeki, *Anal. Sci.*, **10**, 667 (1994).
- [11] T. Darjiaa, K. Yamada, N. Sato, T. Fujino, Y. Waseda, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 442 (1998).
- [12] 成田貴一, 谷口政行, 太田法明, 諸岡鍊平, 鉄と鋼, **67**, 154 (1981).
- [13] T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura, I. Kishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 641 (1955).
- [14] T. Kiba, I. Kishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 44 (1957).
- [15] 蟻川芳子, 河合弘恵, 分析化学, **35**, 720 (1986).
- [16] T. Koh, N. Yamamuro, Y. Miura, *Anal. Sci.*, **6**, 917 (1990).
- [17] S. Nagashima, M. Yoshida, T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3446 (1972).
- [18] A. Mroczek, G. Werner, R. Wennrich, W. Schron, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 34 (1998).
- [19] Y. Okamoto, K. Kanda, S. Kishiwada, T. Fujiwara, *Appl. Spectrosc.*, **58**, 105 (2004).
- [20] H. Uchihara, M. Ikeda, T. Nakahara, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 654 (2004).
- [21] 三浦恭之, 渡辺正規, 工業用水, **591**, 43 (2008).