

特別講演

□浅田賞受賞記念

電気的手法による鉄鋼分析の革新

Electrochemical Analysis of Iron and Steel

田中龍彦

Tatsuhiko Tanaka

東京理科大学 工学部工業化学科
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

鉄鋼材料の特性を支配する不純物元素の含有率はますます低下し、分析技術への要求も高度化してきている。しかし、鉄鋼中微量元素の現行JIS化学分析法などでは定量感度が不足して対応できず、高感度な分析技術および信頼性の高い標準物質が求められている。また、有害試薬を使用した環境負荷の高い分離濃縮操作を伴うなどの問題点が指摘されている。さらに、近い将来練達の分析技術者不足が予想され、熟練が要求される煩雑な現行法では信頼できる結果が得られなくなるため、未熟な技術者でも簡易に正確な結果が得られる分析方法の確立が喫緊の課題である。

このような状況下、著者は、分離濃縮操作を行わずに、鉄鋼中微量元素を簡便迅速に、高い感度と精度で分析できる方法の開発に取り組んだ。特に電気化学的手法の特異性に着目し、電気化学分析法のうち最も感度の高いストリッピング分析法を適用することによりこれらの問題点を解決することができると考え、ストリッピング分析法を鉄鋼分析に応用して多くの元素の新規定量方法の創出に成功した。また、国際的整合性が求められる鉄鋼分析の信頼性とトレーサビリティを確保するために、分析結果の基礎的数値として重要な意味をもつ標準物質の認証値をより高い精度で決定できる基準分析法（一次標準測定法）、具体的には電量滴定法の開発においても優れた成果を挙げてきた。本稿では、定量感度の向上と分析現場に広く正確さを伝達することを目標に、高感度分析と高精度分析に電気化学的手法を利用した研究成果の一端を紹介する。

2 ストリッピング分析法による高感度分析

2.1 ストリッピング分析法

ストリッピング分析法は、ストリッピングボルタンメトリー (SV)、ストリッピングテンサンメトリー、ストリッピングクロノポテンシオメトリーに分類される。SVは、試料溶液をかき混ぜながら定電位（あるいは開回路）で一定時間電解して分析種を微小作用電極に濃縮後、静止溶液中で電位走査して析出物を再溶解する際に流れるファラデー電流をモニター（溶出曲線）して分析種を定量する方法で、電位を正方向へ走査して陽極反応で溶解させるアノードックストリッピング法 (ASV) と、陰極反応で溶解させるカソードックストリッピング法 (CSV) がある。電極反応で直接濃縮できない分析種は、錯体を利用して作用電極上へ吸着濃縮する。この方法は吸着ストリッピング法 (AdSV) と呼ばれ、選択性、感度などに優れている。

このように定量操作に分析種の分離と選択的濃縮過程を含むSVは、①高感度、②高精度 (10^{-9}M で±5%程度)、③操作が簡単で熟練を必要としない、④迅速、⑤有害試薬を用いる前分離操作が不要、⑥数元素の同時定量が可能、⑦スペシエーション（化学種別分析）が可能、⑧装置が簡単で比較的安価、⑨ダウンサイズ化が容易、⑩分析操作のコンピュータ化、自動化が容易などの特長を有し、信頼できる微量成分分析法として様々な試料に広く利用されている。

SVの結果は作用電極の選択によって決まる。作用電極にはつり下げ水銀滴、白金、グラシーカーボン、金、銀などが用いられる。前電解電位はポーラログラムの半波電位より約0.2 V負側に設定し、前電解時間は分析種濃度に依存して選

*昭和46年東京理科大学大学院工学研究科修士課程を修了後、同年東京理科大学工学部工業化学科助手、講師、助教授を経て、平成11年同教授となり、現在に至っている。その間、名大にて工学博士を取得。米国NBS（現在のNIST）在外研究員を歴任。

ぶ。電位走査速度に通常10~50 mV/sが採用される。溶出には各種のポーラログラフィーを適用できるが、線形走査(連続電位変化)法と容量電流の影響が小さい加電圧方法である示差パルス法(感度および分解能の向上に有効)が最も普通に利用される。一般にピークの高さ(電流)または面積は濃度に比例するので、標準溶液を用いて作成した検量線から分析種を定量することができる。ピーク電位は直流ポーラログラフィーの半波電位に対応し、定性分析に利用される。

2.2 鉄鋼分析への応用

煩雑で熟練と時間を要する分離濃縮操作をせずに、酸分解して得られた鉄鋼試料溶液がそのまま電解液として使用できる精確かつ簡便迅速な高感度直接定量方法の開発を試みた。SVを鉄鋼中微量元素の分析に応用した結果の概要については既に報告したが^{1,2)}、ここでは幾つか例を挙げて紹介する。

(1) けい素の定量³⁾

β -シリコ十二モリブデン酸を形成しているモリブデンの電気化学反応を利用したけい素(IV)の高感度SVを開発した。塩酸-硝酸で分解調製した試料溶液に、七モリブデン酸六アンモニウム溶液とアセトンを加えて錯形成したモリブドけい酸を、かき混ぜながら-1.1 V vs. Ag/AgClで10分間、グラシーカーボン作用電極上に析出濃縮した後、-0.2 V vs. Ag/AgClまで50 mV/sの速度で電位を走査し、得られた示差パルス溶出曲線のピーク面積からけい素量を求めた。酒石酸塩溶液の添加は過剰モリブデン酸の妨害を抑制し、また溶液のpHを10に調整することによりマトリックス鉄(III)のマスクングも可能となり、良好な形状のけい素の単一溶出ピークが得られた。鉄(III)共存下で作成した検量線は、けい素濃度0.5~100 ng/mlで原点を通る直線であった(相対標準偏差約6%、 $n=5$)。鉄(III)の最大許容共存濃度が1 mg/mlであることから、本法は0.5 μ g/g以上のけい素を含む鉄鋼試料に適用でき、現行JIS化学分析法(モリブドケイ酸青吸光光度法)の適用下限(100 μ g/g)に比べて2けた以上向上した。前電解時間を長くすれば、更に感度の向上が期待される。高純度鉄認証標準物質を分析したところ、認証値と非常によく一致した結果が得られた(表1)。酸分解からの分析所要時間は80分間以内であった。

(2) マンガンの定量⁴⁾

鉄鋼試料を硝酸-硫酸で加熱分解後、分取した溶液をかき混ぜながら1.45 V vs. 飽和カロメル電極(SCE)で一定時間電解し、白金作用電極上に酸化マンガン(IV)を析出させた。静置後、0.65 V vs. SCEまで200 mV/sの速度で電位を負方向へ走査し、得られた示差パルス溶出曲線のピーク高さからマンガン量を求めた。鉄共存下、100秒間前電解して得られた検量線は、マンガン濃度10~100 ng/mlで原点を通る直

線であった(相対標準偏差約5%、 $n=5$)。前電解時間を1~600秒間の範囲で変えることにより、広範囲のマンガン濃度で直線の検量線が得られ、鉄鋼中1~5000 μ g/gのマンガンの定量に適用できる。鉄鋼認証標準物質の定量結果は認証値と非常によく一致し(表1)、簡便性はもちろん分析時間も大幅に短縮できた。マンガン定量における示差パルスCSVと現行JIS法との操作手順の比較を図1に示す。

(3) 硫黄の定量⁵⁾

硫黄のCSVでは一般に水銀電極が用いられるが、水銀は操作性や環境面で問題があることから、作用電極に銀を用いることにした。精秤した鉄鋼試料を塩酸-硝酸で分解して硫黄を硫酸塩に酸化し、過塩素酸処理によって硝酸を除去して塩酸溶液に変えた後、よう化水素酸-ホスフィン酸を加え、窒素を流しながら加熱して還元蒸留を行った。発生した硫化水素を0.2 M 水酸化ナトリウム溶液に吸収した後、回転銀ディスク電極を用いて前電解(-0.4 V vs. SCE、30分間)し、硫化物を硫化銀として電着した。静置後、-1.5 V vs. SCEまで100 mV/sの速度で電位を走査し、得られた示差パルス

表1 SVによる鉄鋼中微量けい素、マンガン、硫黄、ほう素の定量結果

分析種	JSS 鉄鋼認証標準物質	認証値 (μ g/g)	測定回数	定量値 (μ g/g)	相対標準偏差 (%)
Si	001-4	<3 ^{a)}	5	0.87	6.1
	002-4	30	5	30.4	2.4
	003-4	43	5	42.5	1.8
Mn	001-1	91	10	90.2	1.5
	002-2	3	10	2.8	4.8
	171-5	4100	10	4280	1.7
S	240-6	90	5	88	4.0
	240-8	60	5	61	3.8
	241-9	197	5	196	2.2
	003-1	4	5	4.2 ^{b)}	12.6
B	002-4	1.4	4	1.41	5.5
	172-7	10	4	9.95	2.3
	173-7	41	4	38.5	1.9

a) 参考値
b) 作用電極につり下げ水銀滴を使用

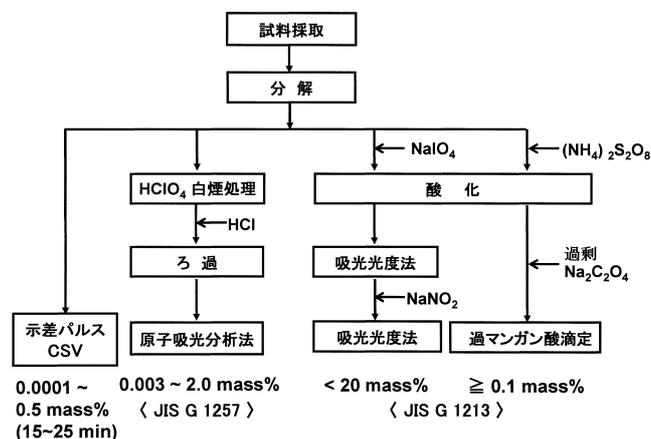


図1 鉄鋼中マンガンの定量操作手順の比較

溶出曲線のピーク高さから硫黄量を求めた。硫化物は銀電極上に幾つかの異なる状態で電着して複数の溶出ピークを生じ、全ピークの高さを考慮しなければ検量線が原点を通らないなど精確さに欠けていた。しかし、支持電解質溶液変換法を採用することにより、単一のピークを得ることができた。すなわち、電着後、電極を取り出して水洗し、2.0 M 水酸化ナトリウム溶液を入れた電解セルに移し入れ、示差パルス法で溶出 (-0.4 → -1.2 V vs. SCE、50 mV/s) した。得られた検量線は、硫黄濃度 2.5 ~ 20 ng/ml の範囲で原点を通る直線であり、相対標準偏差 ($n=5$) は 2.9% であった。つり下げ水銀滴電極よりも感度は劣るが、硫黄の空試験値の低減化と安定化を達成するため、還元混液精製時の温度や時間、還元操作などの条件を最適化し、鉄鋼中微量硫黄の簡易迅速な高感度定量方法が開発できた (表1)。

(4) ほう素の定量⁶⁾

硝酸-硫酸で分解調製した試料溶液に、ベリロン III と酢酸塩緩衝液 (pH4.5) を加えてほう素 (III) -ベリロン III 錯体を形成させ、-0.35 V vs. SCE で 60 秒間前電解してつり下げ水銀滴作用電極上にその錯体を吸着濃縮した後、-0.8 V vs. SCE まで 10 mV/s の速度で電位を走査し、得られた溶出曲線のピーク高さからほう素量を求めた。マトリックス鉄 (III) のマスキング剤にはメタリン酸が有効であり、良好な形状のほう素溶出ピークが得られた。鉄 (III) 共存下で作成した検量線は、ほう素濃度 1 ~ 25 ng/ml で直線となり (相対標準偏差約 3%, $n=4$)、1 μg/g 以上のほう素を含む鉄鋼材料の分析に適用可能であった。鉄鋼認証標準物質を分析した結果 (表1)、μg/g レベルのほう素を高い精確さで定量できた。

(5) トランプ元素などの定量^{1,2)}

市中スクラップ鉄を再利用するには、その中に含まれる銅質に有害なトランプ元素などを迅速かつ精確に高感度定量できる分析技術の確立が必須の課題である。ここでは、分離操作を全く行わずに鋼中トランプ元素などを簡便迅速に高感度 SV できる分析方法の開発を試みた (表2)。鉄共存下、ビスマス、鉛、亜鉛の示差パルス ASV 溶出曲線の一例を図2に示す。

3 電量滴定法による高精確分析

3.1 電量滴定法

物質質量と電気量 (電流と時間の積) との関係を定量的に表したファラデーの法則を利用した分析方法がクーロメトリーで、分析種を定電流で電解し、それに要した時間を測定して分析種の量を求める方法が電量滴定 (定電流クーロメトリー) である。流した電流のすべてが目的の電極反応に使用されな

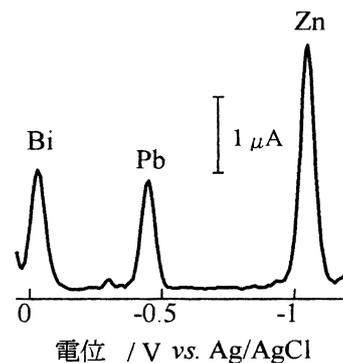


図2 鉄共存下、ビスマス、鉛、亜鉛の示差パルス ASV 溶出曲線

表2 SVによる鉄鋼中トランプ元素などの定量

分析種	方法	作用電極	前濃縮過程	溶出過程	定量範囲 (μg/g 鉄鋼)	検出限界 (ng/ml)
			電解液			
As	ASV	回転金膜	- 0.5 V vs. SCE, 3 min 0.3 M HCl - 0.1 M HNO ₃	- 0.5 → 0.2 V vs. SCE, 40 mV/s	10 ~	1.0
Cr	AdCSV	グラファイト	開回路, 5 min 0.3 M HNO ₃ - 0.4 M H ₂ SO ₄ - 0.5 M H ₃ PO ₄	0.3 → - 0.1 V vs. SCE, 50 mV/s 0.3 M HNO ₃ - 0.4 M H ₂ SO ₄	5 ~	1.4
Cu	ASV	回転グラ シカーボン	- 0.7 V vs. Ag/AgCl, 5 ~ 1200 s 0.1 M HNO ₃ - 0.1 M H ₂ SO ₄ (pH 2.5)	- 0.7 → 0.2 V vs. Ag/AgCl, 50 mV/s	0.5 ~ 1000	0.4
Sb	ASV	回転金膜	- 0.5 V vs. SCE, 5 min 0.1 M HNO ₃ - 0.1 M H ₂ SO ₄	- 0.5 → 0.1 V vs. SCE, 40 mV/s	2 ~ 4000	0.4
Se	CSV	回転銀	- 0.5 V vs. SCE, 30 min 0.06 M HCl - 0.07 M HNO ₃ (pH 2.5)	- 0.5 → - 1.2 V vs. SCE, 50 mV/s 2 M NaOH	10 ~	0.7
Sn	ASV	回転金膜	- 0.5 V vs. Ag/AgCl, 5 min 0.3 M HCl - 0.1 M HNO ₃ - 2 M NaBr	- 0.5 → 0 V vs. Ag/AgCl, 40 mV/s	1 ~	0.3
Te	CSV	回転銀	開回路, 30 min 0.18 M HCl - 0.21 M HNO ₃ - 2 M NaBr	- 0.45 → - 1.5 V vs. Ag/AgCl, 50 mV/s 2 M NaOH	10 ~	0.3
W	AdCSV	つり下げ 水銀滴	開回路, 15 min 0.2 M H ₂ SO ₄ - 0.1 M H ₃ PO ₄	- 0.8 → - 1.4 V vs. Ag/AgCl, 50 mV/s 10 vol% (CH ₃) ₂ CO (pH 1.0)	14 ~	1.1
Cd, Pb Zn	ASV	つり下げ 水銀滴	- 1.2 V vs. SCE, 10 min 0.075 M HNO ₃ - 0.15 M H ₂ SO ₄ (pH 4.0)	- 1.2 → - 0.2 V vs. SCE, 20 mV/s	各 0.5 ~	
Bi, Pb Zn	ASV	つり下げ 水銀滴	- 1.2 V vs. Ag/AgCl, 5 min 0.05 M HNO ₃ - 0.07 M H ₂ SO ₄ (pH 2.0)	- 1.2 → 0 V vs. Ag/AgCl, 50 mV/s	各 0.5 ~	

ければファラデーの法則は成立しないことになるが、定電流電解で100%の電流効率を得ることはきわめて難しく、電解液中の分析種だけを作用電極で直接電解することは不可能な場合が多い。そこで、特別な第二の成分を電解液に加えて適当な物質を電解発生させ、電解生成物(発生試薬)と分析種を定量的に化学反応させて見掛け上100%の電流効率を達成する。すなわち、電子で標準溶液を作りながら一定速度で分析種を滴定するのと原理的には同じことであり(電流は容量分析における標準溶液の濃度に、時間はその添加量に対応する。), ‘電子は万能の滴定剤’ ということができる。精密電量滴定に使用された発生試薬を表3に示す。滴定の終点は、通常高い感度と精度が得られる電気化学的手法、特に電流法を用いて検出される。定電流の代わりに一定電気量をもったパルスで電解する方法は、カルフイッシャー微量水分計などの自動分析装置に採用されている。

電量滴定法は、標準物質(標準溶液)を必要とせず、正確に計測が可能な電流、時間および質量の物理的測定値だけからファラデー定数を用いて分析種を定量できる基準分析法(一次標準測定法)の一つで、得られる分析結果は国際単位系(SI)に直接結び付く(図3)。したがって、電量滴定法によって値付けされた標準物質を用いて校正される容量分析法や機器分析法の分析結果もSIに結び付くこと(トレーサブル)になるので、標準物質の認証値の決定には欠くことのできない方法である。分析種の希釈なしに常量から微量の成分がきわめて高い精度で定量でき、容量分析に利用される滴定反応のほとんどに適用可能である。また、強い酸化剤や還元剤のように、容量分析では不安定で保存できない物質でも標定せずに滴定剤として利用可能である。比較的安価な装置で、遠隔操作、自動化、連続化が容易、密閉系に適するなどの特長も有する。

3.2 鉄鋼分析への応用

鉄鋼材料中炭素の現行定量方法は一般に定量下限が高く、 μg レベルの炭素を正確に定量することは著しく困難である。また、機器分析法がおもに利用されるため、常に標準物質を必要とするが、炭素含有率 $10\mu\text{g/g}$ 程度の認証値をもつ標準物質の整備ははなはだ不十分である。そこで、基準分析法である電量滴定法を利用し、 μg ないしそれ以下のけたの炭素を正確に定量できる方法の開発を試みた。また、鉄鋼および鉄鉱石中の全鉄を、従来の方法よりも1けた以上高い精度で絶対定量するために電量滴定法を導入した。本稿では微量炭素および全鉄の電量滴定についてのみ取り上げるが、金属試料の常量成分分析への応用などについては他書等⁷⁻¹⁰⁾を参照されたい。

(1) 炭素の定量¹¹⁾

固体試料を、酸素気流中で燃焼または古典的なクロム酸-硫酸を用いた湿式化学酸化により発生した二酸化炭素を、

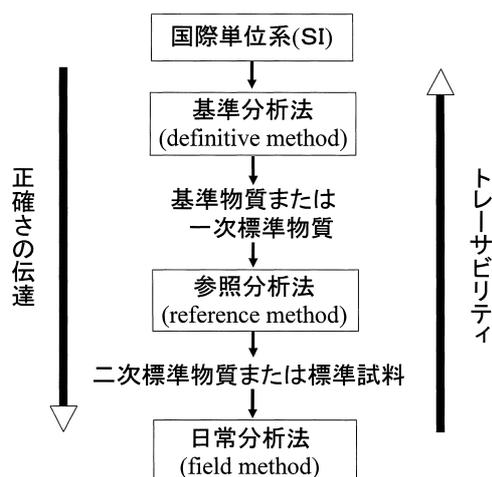


図3 化学分析におけるトレーサビリティ体系

表3 精密電量滴定に使用された発生試薬

滴定の種類	電解液	発生試薬	発生電極 ^{a)}	主な定量物質 ^{b)}
中和滴定	0.05 ~ 0.5 MKCl, KBr, Na ₂ SO ₄ など	H ⁺ またはOH ⁻	Pt Pt(-)	無機および有機の酸と塩基, C → CO ₂ , O → CO ₂ , S → H ₂ SO ₄ , N → NH ₃
沈殿滴定	0.1 ~ 1 MNaNO ₃ , KNO ₃ , 過塩素酸(塩) など	Ag ⁺	Ag	無機および有機のハロゲン化物や硫黄化合物, 有機物
酸化還元滴定	0.1 MKI - りん酸塩(pH 7) 0.5 MMn ²⁺ ~ 3 MH ₂ SO ₄ (- 0.5 MKF) ~ 0.5 MFe ²⁺ ~ 4 MH ₂ SO ₄ ~ 0.5 MTi ⁴⁺ → 7 MH ₂ SO ₄	I ₂ Mn ³⁺ Fe ²⁺ Ti ³⁺	Pt Pt Pt(-) Pt(-)	As ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺ , H ₂ O, SO ₂ , 有機物 As ³⁺ , Fe ²⁺ , Nb ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺ , U ⁴⁺ , 有機物 Ce ⁴⁺ , Cr ⁶⁺ , Mn ⁷⁺ , Pu ⁶⁺ , U ⁶⁺ , V ⁵⁺ , Cl ₂ , 有機物 Cr ⁶⁺ , Fe ³⁺ , Mo ⁶⁺ , U ⁶⁺ , V ⁵⁺ , 有機物
錯滴定	0.5 MNaCl - 酢酸塩(pH 5.5)	Zn ²⁺ またはCd ²⁺	Zn-Hg Cd-Hg	Al, Ga, In, Zn, Zr, EDTA

a) () 内は極性を示す。

b) 矢印は、その物質に変えてから定量したことを示す。

2-アミノエタノール、よう化カリウム、水およびチモールフタレイン指示薬を含むN,N-ジメチルホルムアミド溶液に吸収させた。二酸化炭素と2-アミノエタノールとの反応により生成した強酸を、定電流電解により白金陰極で遊離したカリウムと2-アミノエタノールとの反応で形成された塩基で中和滴定した。滴定終点は、光度測定法(610nm)により決定した。高純度鉄および低炭素鋼の分析結果は、燃焼-赤外線吸収法による参考値とほぼ一致する満足なものであった(表4)。他所の参考値との比較のために洗浄をせずに分析したので、試料によっては表面汚染などにより高い標準偏差の得られるものがあった。

(2) 鉄の定量¹²⁾

加熱乾燥した鉄鉱石試料を秤取後、塩酸で加熱分解した。不溶解残さはろ別した後、二硫酸カリウム融解処理して主液に合わせた。この溶液を硫酸白煙処理した後、金属カドミウムまたは固体カドミウムアマルガムを詰めたジョーンズ器型カラムに通して鉄(III)を鉄(II)に還元した。生じた鉄(II)は、硫酸酸性中、白金陽極で電解発生させたマンガン(III)のふっ化物錯体で電量滴定した。滴定終点は、白金線電極間に580 mVの電圧を印加した定電圧分極電流法により決定した。その結果、鉄鉱石認証標準物質において、多くの認証値がわずかではあるが高値を与えていることが分かった(表5)。これは、容量分析による認証値決定に使用された二クロム酸カリウム認証標準物質の不十分な乾燥に起因していると考えられる。

表4 電量滴定法による鉄鋼中微量炭素の定量結果

試料	測定回数	定量値 (mass ppm)	標準偏差 (mass ppm)	空試験値 (μg C)	参考値 ^{a)} (mass ppm)
純鉄	2	10.4	1.1	4.9	10
低炭素鋼	A 2	19.3	4.1	11.7	20
	B 2	17.3	0.2	3.7	20
	C 3	37.2	7.3	7.8	50

a) 燃焼-赤外線吸収法による他所の定量値

表5 電量滴定法による鉄鉱石認証標準物質中全鉄の定量結果 (n=18~22)

JSS鉄鋼認証標準物質	認証値±95%信頼限界 (mass%)	測定回数	分析値 (mass%)	不確かさ (%)
ロンピン赤鉄鉱	62.92±0.058	5	62.887	0.013
インド赤鉄鉱	64.63±0.037	5	64.589	0.019
マルコナペレット(赤鉄鉱)	66.83±0.059	4	66.791	0.010
フィリピン砂鉄	60.63±0.075	4	60.601	0.026
テキサダ磁鉄鉱	64.86±0.051	4	64.857	0.022
ヅングン鉄鉱石(磁鉄鉱)	61.84±0.071	4	61.890	0.027
鉄鉱石(NBS SRM 27d)	64.96	5	64.939	0.026

4 おわりに

「狭い実験室と少ない研究費ででき、他ではあまり行われていない研究」の発想に基づき、電気化学分析に着目した。有害試薬等を用いた煩雑で熟練を要する前処理操作を伴う現行JIS法とは全く原理の異なるSVは、新しい高感度、高精度な迅速鉄鋼化学分析法として有効であることを明らかにした。マスキング剤の添加、鉄(III)の還元などにより鉄マトリックスの影響をある程度は抑制できるが、更に感度を向上させるためには鉄の前分離が不可欠である。また、試料中に共存する他元素の影響も考慮する必要がある。一方、鉄鋼分析の基礎を支える鉄鋼認証標準物質の特性値を絶対評価するための基準分析法を開発し、従来法よりも1けた以上精度を上げることに成功した。これらの成果は鉄鋼分析現場に正確さを伝達し、鉄鋼材料の開発研究、プロセス開発などに寄与し得るものと思われる。

参考文献

- 1) 田中龍彦：鉄と鋼, 86 (2000), 1.
- 2) 田中龍彦：ぶんせき, (2001), 62.
- 3) 石山高, 古堀貴史, 田中龍彦：分析化学, 50 (2001), 531.
- 4) 石山高, 田中龍彦：鉄と鋼, 82 (1996), 923.
- 5) T. Tanaka, K. Tsuyuki, T. Ishiyama, G. Takimoto and A. Mizuike : Anal. Sci., 9 (1993), 589.
- 6) 田中龍彦, 二宗久美, 奈部川英則, 林英男：鉄と鋼, 91 (2005), 589 ; ISIJ Int., 46 (2006), 1318.
- 7) 吉森孝良, 田中龍彦：ぶんせき, (1976), 590.
- 8) 田中龍彦：ぶんせき, (1988), 474.
- 9) 田中龍彦：高精度基準分析法-クーロメトリーの基礎と実際- 5章 定電流クーロメトリー(電量滴定法)の応用, 内山俊一編, (1998), 148.
- 10) 田中龍彦：続 入門鉄鋼分析技術 電量滴定法, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編, (2007), 57.
- 11) H. Kutsumi, T. Yoshimori and T. Tanaka : Anal. Sci., 5 (1989), 95.
- 12) T. Yoshimori and T. Tanaka : Talanta, 22 (1975), 33.

(2007年4月9日受付)